ZUR KONSTITUTION DES CHINONAPHTALONS

UND BEITRÄGE ZUR FRAGE

DER KONSTITUTION DES PYROPHTALONS.

MAX LÖBERING, DIPL.-ING.

Zur

Konstitution des Chinonaphtalons

und Beiträge zur Frage

der Konstitution des Pyrophtalons.

—o—

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

AKAD. BIBL.

Vorgelegt von

MAX LÖBERING, Dipl. ing.
aus Plauen i. V.

Referent:
Prof. **Dr. A. Lipp.**

Korreferent:
Prof. **Dr. W. Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 20. **Dezember** 1906.

München 1907.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstr. 3.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Lipp und Herrn Privatdozenten Dr. A Eibner, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, für das ihr in so reichem Masse entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle nochmals meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Einleitung.

DURCH die in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten von A. Eibner in Gemeinschaft mit O. Lange[1]), E. Simon[2]), H. Merkel[3]) und K. Hofmann[4]) ist die Konstitution des Chinophtalons mit Sicherheit festgestellt und auch der Mechanismus der Phtalonreaktion aufgeklärt worden[5]). Auf Veranlassung des Herrn Dr. A. Eibner unterzog ich mich der Aufgabe, diese Kondensationsreaktion auch auf andere analoge Körper auszudehnen und weiter auszubauen. Ich beschränkte meine Untersuchungen in der Hauptsache auf das von A. Eibner aus Chinaldin und Naphtalsäureanhydrid erhaltene Chinonaphtalon[6]) und auf das von Jacobsen unn Reimer[7]) zuerst hergestellte Pyrophtalon.

Die bisher über Chinophtalon und verwandte Kondensationsprodukte bekannten Tatsachen sind folgende:

Das Natriumsalz der Disulfosäure des Chinophtalons wird als rein gelber, äusserst lichtechter Farbstoff unter dem Namen „Chinolingelb wasserlöslich" in den Handel gebracht; die Sub-

---

[1]) Ann. d. Chem. **315**, 303 (1901) u. O. Lange, Inaug.-Dissert., Rostock (1900).

[2]) E. Simon, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. (1901).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1656, **35**, 2297 (1902).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3011 (1904).

[5]) Chem.-Zeitung 1904, **28**, No. 100.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3611 (1904).

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2602 (1883).

stanz selbst ist zuerst von E. Jacobsen und C. L. Reimer[1]) durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Steinkohlenteerchinolin, bei Gegenwart von Chlorzink, erhalten worden. Bald nachher erhielt M. C. Traub[2]), ohne von den Arbeiten von Jacobsen und Reimer Kenntnis zu haben, beim Studium der v. Baeyer'schen Phtaleïnreaktion den gleichen Farbstoff aus Phtalsäureanhydrid und aus Cinchonin hergestelltem Chinolin.

Die naheliegende Annahme, dass diese Kondensation analog der v. Baeyer'schen Phtaleïnreaktion verliefe, wurde nicht bestätigt, da die Analyse zeigte, dass nur äquimolekulare Mengen der Ausgangsmaterialien in Reaktion getreten waren. Ferner fanden Jacobsen und Reimer bald, dass nicht Chinolin, sondern das demselben beigemengte Methylchinolin die Bildung des Chinophtalons veranlasst hatte. Der Farbstoff gab nämlich bei seiner Spaltung mit konzentrierter Salzsäure, Chinaldin, welches kurz zuvor von Döbner und v. Miller[3]) synthetisch dargestellt worden war. Ebenso erhielt G. Schultz[4]) bei der Destillation von Chinolingelb mit gelöschtem Kalk neben Benzol eine Chinolinbase, welche sich identisch mit dem Chinaldin von Döbner und v. Miller erwies und mit Phtalsäureanhydrid Chinophtalon lieferte.

Jacobsen und Reimer nahmen zunächst an, dass zwei Wasserstoffatome des Pyridinkernes des Chinaldins in Reaktion treten und durch einen Phtalylrest ersetzt würden, denn sie glaubten gefunden zu haben, dass Pyridin selbst mit Phtalsäureanhydrid einen dem Chinophtalon ganz ähnlichen Farbstoff liefere. Eingehende Versuche lehrten jedoch bald darauf, dass die Phtalonreaktion auf methyliertes Pyridin und im Pyridinkern methyliertes Chinolin beschränkt sei. Die Bildung des aus Rohpyridin erhaltenen gelben Körpers, welchen

[1]) D. R.-P. Nr. 23188 vom 4. Nov. 1882; D. R.-P. Nr. 25144 vom 18. April 1883; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 297, 1082 (1883).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 297, 878, 1082 (1883).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2472 (1883).

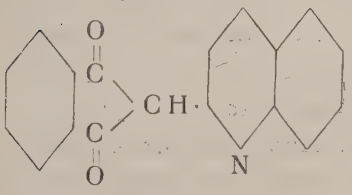
[4]) Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz.

sie Pyrophtalon nannten, war durch die Anwesenheit von α-Pikolin bedingt.

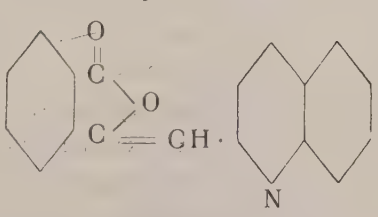
Durch das Studium der Reaktionsfähigkeit derartiger Methylgruppen gelangten Jacobson und Reimer zu dem schon von Wallach und Wüsten[1]) auf indirektem Wege erhaltenen Benzylidenchinaldin. Diese Versuche dehnten W. v. Miller[2]), Ladenburg[3]), Königs[4]) und Lipp[5]) über die Einwirkung von Aldehyden auf methylierte Pyridine und im Pyridinkerne methylierte Chinoline aus.

Aus diesen Untersuchungen ergaben sich für Chinophtalon zwei mögliche Formeln, eine „symmetrische" und eine „asymmetrische".

symmetrisch



asymmetrisch



Die von Jacobsen aufgestellte symmetrische Formel wurde durch die Beobachtung von Gabriel[6]), wonach das Chinophtalon ein farbloses Bromprodukt liefern sollte, verlassen und durch die asymmetrische ersetzt, welche von verschiedenen Autoren ohne nähere Beweise angenommen wurde. Gabriel fasste den Farbstoff als ein Phtalidderivat auf und bezeichnete ihn als Chinaldylenphtalid.

Die ersten eingehenden Untersuchungen zur Aufklärung

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2007 (1883).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3402 (1885); **20**, 2041 (1887).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1671 (1891), Ann. d. Chem. **301**, 124 (1898).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1424 (1888); **23**, 2687 (1890); **31**, 2304 (1898); **32**, 223 (1899); **34**, 4330 (1901); **35**, 1343, 2559 (1902).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2844 (1886); **25**, 2190 (1902); **37**, 737 (1904); **39**, 1045 (1906); Ann. d. Chem. **289**, 199 (1896).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3230 (1891).

der Konstitution des Chinophtalons veröffentlichte auf Veranlassung von G. Schultz und W. v. Miller A. Eibner in Gemeinschaft mit O. Lange. Das Resultat dieser Arbeiten schien zunächst zu Gunsten der asymmetrischen Konstitution zu sprechen[1]). Es wurde von A. Eibner und O. Lange gefunden bezw. angenommen:

1. dass das Chinophtalon ein Bromadditionsprodukt mit 3 Atomen Brom liefere,
2. dass es zweimal die Gruppe NO_2 bei Behandlung mit salpetriger Säure addiere,
3. dass es sich durch Kondensation von Phtalylchlorid, dessen asymmetrische Konstitution erwiesen ist und Chinaldin bildet,
4. dass es aus dem Phtalidylchinaldin von R. Nencki entsteht,
5. dass aus Chinaldin und Phtalsäureanhydrid in erster Phase ein alkinartiges Additionsprodukt entsteht,
6. dass zwei isomere Ammoniakderivate des Chinophtalons existieren.

Die letzte Tatsache schien der stärkste Beweis für die asymetrische Struktur des Farbstoffes zu sein, denn ein symmetrisch aufgebautes Chinophtalon $C_6H_4<\begin{matrix}C:O\\C:O\end{matrix}>CH\cdot C_9H_6N$ konnte nicht zwei isomere Ammoniakderivate liefern, wohl aber ein asymmetrisches.

Bald darauf machte indes A. Eibner[2]) weitere Beobachtungen, welche die Annahme der asymmetrischen Struktur erschütterten. Er fand, dass die Bromierung des Farbstoffes nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsvorgang ist. Ein Additionsprodukt existiert tatsächlich nicht, denn bei der Bromierung wurde stets Bromwasserstoff gebildet. Das beschriebene Tribromchinophtalon erwies sich als ein Gemenge

[1]) Ann. d. Chem. **315**, 303 1901). O. Lange, Inaug.-Dissertat., München (1901).

[2]) Chem. Zeitung 1904, 28 Nr. 100.

von bromwasserstoffsaurem Monobromchinophtalon und Perbromiden[1]). In Gemeinschaft mit H. Merkel studierte A. Eibner[2]) diese Bromderivate genauer und es gelang in der Tat reine Perbromide darzustellen.

Direkte Zweifel an der asymmetrischen Konstitution erregte jedoch erst die Entdeckung eines Isomeren des Chinophtalons, welche A. Eibner im Sommer 1901 machte. Gemeinschaftlich mit H. Merkel und später mit K. Hofmann setzte A. Eibner die Arbeiten zur Aufklärung der Konstitutionsformeln der beiden Chinophtalone fort. Sie kamen zu dem Resultat, dass dem von Jacobsen und Reimer entdeckten Chinophtalon die symmetrische Konstitution und dem im Sommer 1901 gefundenen Isomeren die asymmetrische Konstitution zukomme und dass das letztere, welches sie als Isochinophtalon bezeichneten, die labile Form darstellt, denn es geht mit Alkoholaten quantitativ in das Alkalisalz des symmetrischen Chinophtalons über.

Bezüglich der Frage über den Mechanismus der Phtalonreaktion fanden A. Eibner und seine Mitarbeiter bei der Kondensation in der Hauptsache vier Produkte:

1. ein Alkin,
2. das asymmetrische Chinophtalon,
3. die Chinolylacetophenon-o-carbonsäure,
4. das symmetrische Chinophtalon.

Die drei ersten Produkte entstehen bei der Kondensation zwischen 100 und 150° und es ist gelungen, aus dem Alkin sowohl Chinophtalon selbst als auch Isochinophtalon und die Ketosäure darzustellen. Die Umwandlung in symmetrisches Chinophtalon ist nur über das Isochinophtalon möglich, woraus erhellt, dass das Alkin eine Vorstufe zur Bildung desselben ist.

Die Ketosäure geht beim Ueberschmelzen glatt in symmetrisches Chinophtalon über, woraus folgt, dass diese als

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1656 (1902).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2311 (1901).

Vorstufe zur Bildung desselben zu betrachten ist. A. Eibner[1]) beschreibt die Vorgänge bei der Bildung des symmetrischen Chinophtalons wie folgt:

Zuerst bildet sich das Additionsprodukt und dann aus diesem das asymmetrische Chinophtalon Diese Reaktionen finden zwischen 100 und 150° statt. Von da ab bleibt die Bildung des asymmetrischen Chinophtalons stehen Ferner bildet sich von 150° an die Chinolylacetophenoncarbonsäure, welche über 155° in symmetrisches Chinophtalon übergeht.

Zur Ermittelung der Grenzen der Phtalonreaktion stellt A. Eibner drei Fragen auf:

1. welche Homologen des Chinolins bilden Phtatalone?
2. welche Homologen anderer Stickstoff enthaltenden Ringe oder sonstige Alkyle tragende Komplexe reagieren mit Phtalsäureanhydrid in dieser Weise oder nach anderer Richtung?
3. ist die Phtalonreaktion auf die Anwendung von Phtalsäureanhydrid beschränkt oder nicht?

Zur Beantwortung der ersten Frage stellte A. Eibner zunächst fest, dass α-Isobuthyl-β-isopropylchinolin selbst bei Gegenwart von Kondensationsmitteln nicht mit Phtalsäureanhydrid reagiert. Gemeinschaftlich mit Ammann[2]) fand er, dass auch α-Aethyl-β-methylchinolin inaktiv ist. Demnach reagiert die α-Aethylgruppe nicht mit Phtalsäureanhydrid und die Phtalonreaktion ist auf die Anwesenheit einer Methylgruppe beschränkt. Bezüglich der Stellung des Methyls hatten verschiedene Forscher, wie Ladenhurg, Lipp, Döbner, v. Miller, Königs, gefunden, dass sowohl das in α-Stellung, als auch das in γ-Stellung befindliche Methyl die Phtalonreaktion gibt. Da bei diesen Untersuchungen stets Kondensationsmittel in Anwendung gebracht worden waren, welche die Unterschiede in der Stellung des Methyls nicht genügend hervortreten lassen,

[1]) Chem. Zeitung 1904, 28, Nr. 100.

[2]) M. Ammann, Inaug.-Dissertation, München 1903.

und da man aus der partiellen Symmetrie des Pyridinkernes auf eine Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der α- und γ-Stellung schliessen konnte, nahm A. Eibner dahingehende Versuche auf und kam zu dem Resultat, dass die α-Stellung verschieden von der γ-Stellung ist, eine Tatsache, welche durch die neuesten Forschungen von Königs[1]) erwiesen ist.

Zur Beantwortung der zweiten Frage, welche Ringe ausser dem Chinaldin und α-Pikolin die Phtalonreaktion geben, fand Bamberger[2]), dass α-Methylderivate des Benzimidazols echte Phtalone liefern. Gabriel[3]) erhielt ein Phtalon des Methylphtalazins. Schon Jacobsen[4]) hatte 1888 schwefelhaltige Ringe mit Phtalsäureanhydrid kondensiert und zwar mit Aethenylaminophenylmerkaptan. Endlich ermittelte Bamberger[5]), dass die Phtalonreaktion nicht an das Vorhandensein eines Ringes gebunden ist, und Gabriel[6]) ergänzte diese Beobachtung durch Darstellung eines gelben Phtalids aus Nitromethan und Phtalsäureanhydrid.

Was die dritte Frage anbetrifft, so ist, wie oben erwähnt, von A. Eibner aus Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin ein wahres Phtalon erhalten worden, dessen genaueres Studium mir überlassen wurde.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1322 (1901).

[2]) Ann. d. Chem. **273**, 304, 309, 319, 323 (1893); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2052, 2073 (1891).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3034 (1897).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2630 (1888).

[5]) Ann. d. Chem. **273**, 301 (1893).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1570 (1903).

I. Teil.

Ueber Chinonaphtalon.

Darstellung und Eigenschaften des Chinonaphtalons.

Das Chinonaphtalon ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, das Kondensationsprodukt aus Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin.

Das Naphtalsäureanhydrid bildet sich beim Erhitzen der 1—8-Naphtalindicarbonsäure auf 180°. Es kristallisiert in langen, zu Flocken vereinigten Nadeln, hat den Schmelzpunkt 266°. Mit Phenol kondensiert es sich analog dem Phtalsäureanhydrid zu Phenolnaphtaleïn[1]).

Die 1—8-Naphtalindicarbonsäure wurde zuerst von Behr und Dorp[2]) durch Oxydation von Acenaphten mittels Chromsäure erhalten. Bamberger und Philip[3]) wiesen nach, dass diese Naphtalsäure die Karboxyle in Peri-Stellung besitzt, indem sie dieselbe synthetisch aus 1—8-Nitronaphtoësäure darstellten. Sie führten diese in Amidonaphtoësäure und Diazonaphtoësäure über, letztere dann nach Sandmeyer in Cyannaphtoësäure und diese in Naphtalindicarbonsäure.

Die Naphtalsäure ist kaum in Wasser, schwer in Aether löslich. In warmen Alkohol dagegen löst sie sich leicht und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, R. 621.

[2]) Ann. d. Chem. **172**, 263.

[3]) Ber. d deutsch. chem. Ges. **20**, 237 (1887).

kann daraus kristallisiert werden. Beim Kochen der Lösung bildet sich das Anhydrid.

Die Kondensation mit Chinaldin geht bei 230—240° ohne Kondensationsmittel, also durch blosses Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien vor sich, doch beträgt die Ausbeute an Rohmaterial im günstigsten Falle nur 40%. Um zu dieser Ausbeute zu gelangen, ist vier- bis fünfstündige Erhitzung im Ölbade notwendig.

Bei Anwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel erhält man den Farbstoff rascher und in reinerem Zustande. Die Ausbeute beträgt dann 70—80%. Zur Herstellung des bei dieser Arbeit verwendeten Chinonaphtalons wurde reines 1—8-Naphtalsäureanhydrid S = 266° von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, und Chinaldin „Kahlbaum“ verwendet.

Molekulare Mengen dieser Stoffe wurden im Erlenmeyerkölbchen mit Kühlrohr und Thermometer gut gemischt und im Ölbade auf 210° erhitzt. Bei dieser Temperatur schmelzen die Komponenten langsam zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammen. Zu dieser Schmelze wurden nun wenige Körnchen frischgeschmolzenes Chlorzink gegeben. Sofort beginnt unter lebhaftem Aufschäumen die Reaktion und unter Beibehaltung der Temperatur von 210° wird das Reaktionsgemisch nach 1 bis 1½ Stunden in der Hitze fest. Der Kolbeninhalt wurde, noch heiss, weil er da noch mürbe ist und sich leicht zerdrücken lässt, in eine Reibschale gegeben und mit wenig Alkohol zu einem gleichmässigen Brei verrührt. Dieser Brei wird bis zum Braunrotwerden mit Natriumalkoholat versetzt und unter öfterem innigen Verrühren mit dem Pistille auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgesaugt und mit natriumalkoholathaltigem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat hellgelb abläuft. Das so erhaltene rotgelbe Natriumsalz wird mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrieben und derselbe in viel Wasser verteilt. Schon beim ganz schwachen Erwärmen erfolgt vollkommene Zerlegung des Salzes in Natriumhydroxyd und freies Chinonaphtalon. Diese Reinigungsmethode, welche A. Eibner am

8. April 1904 für Chinophtalonrohschmelzen zum Patent anmeldete, ließ sich auch mit gutem Erfolge beim Chinonaphtalon anwenden und wurde selbige je nach Schmelzpunkt und Farbe des Produktes mehr oder weniger oft wiederholt. Das so gewonnene rohe Chinonaphtalon wird zur Reinigung in siedendem Chloroform gelöst und zu der filtrierten Lösung Alkohol bis zur eintretenden Trübung zugesetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert der Farbstoff in reicher Ausbeute in schönen hellgelben Flocken aus. Nach völligem Erkalten wird abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, bis derselbe ganz hellgelb abläuft. Nach dem Trocknen bildet das so gewonnene reine Chinonaphtalon lange verfilzte Nadeln. Die Farbe ist gelb mit grünlichem Stich, der Schmelzpunkt 261°. Es löst sich in Chloroform und Eisessig leicht, weniger in Alkohol, Benzol. Aether, Aceton, Ligroin, Petrolaether. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich vollkommen, besonders in der Wärme mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Farbstoff bedeutend schwerer und es scheiden sich beim Erkalten glänzende gelbe Blättchen vom S = 263° aus, welche durch Wasser zersetzt werden. Aus den sauren Lösungen fällt Wasser, gelbe voluminöse Massen, die Säure enthalten, sich jedoch nicht als reine Salze charakterisieren liessen. Das Chinonaphtalon verhält sich also konzentrierten Säuren gegenüber als eine schwache Base.

Gegen Alkalien zeigt es sich als Säure, denn es bildet Alkalisalze; die Acidität ist aber ebenfalls schwach, denn das Natriumsalz zerfällt schon bei Berührung mit Wasser und das Kaliumsalz schon beim Trocknen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde das Chinonaphtalon mit Kupferoxyd verbrannt:

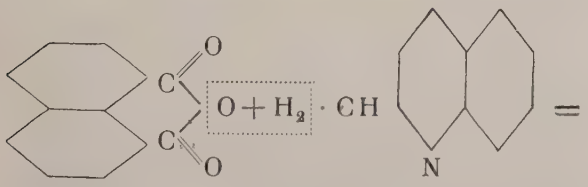
1. 0,1294 gr Substanz gaben 0,3882 gr Kohlensäure und 0,0472 gr Wasser.
2. 0,1518 gr Substanz gaben 0,4540 gr Kohlensäure und 0,0571 gr Wasser.

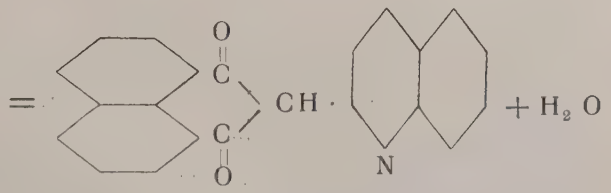
3. 0,2134 gr Substanz gaben 8,5 ccm Stickstoff bei 20° und 726 mm Druck.
4. 0,2558 gr Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 19° und 704 mm Druck.

Berechnet für:

$C_{22}H_{13}O_2N$; Mol.-Gew. 323	I	II	III	IV
C = 81,73 %	81,82 %	81,57 %	—	—
H = 4,03 %	4,05 %	4,18 %	—	—
O = 9,91 %	—	—	—	—
N = 4,33 %	—	—	4,35 %	4,40 %

Die Analysen stimmen also mit den für Chinonaphtalon berechneten Formeln überein und die Entstehung des Chinonaphtalons kann unter Zugrundelegung der von A. Eibner angenommenen symmetrischen Formel in folgender Weise formuliert werden:





Die Alkaliverbindungen des Chinonaphtalons.

Wie schon erwähnt, verhält sich das Chinonaphtalon ebenso wie das Chinophtalon Alkalien gegenüber als eine schwache Säure. G. Schultz[1]) erwähnt zuerst, dass das Chinophtalon in Alkohollösung mit Alkalien Salze bildet, welche durch Wasser

[1]) G. Schultz, Chemie d. Steinkohlenteers, 2. Aufl., II, S. 574.

wieder zerlegt werden. A. Eibner und O. Lange stellten zuerst das Natriumsalz des Chinophtalons dar, indem sie den Farbstoff mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von Natriumalkoholat solange erwärmten, bis unter dem Mikroskop alles Chinophtalon verschwunden war. Der Alkaligehalt des mit absolutem Alkohol gewaschenen und im Vakuum getrockneten Salzes lag ca. 2% zu hoch. Erst gemeinschaftlich mit H. Merkel gelang es A. Eibner die Alkaliverbindungen rein und schön kristallisiert zu erhalten. Sie liessen die wasserfreie Alkoholatlösung auf eine Lösung von Chinophtalon in absolutem Alkohol von geeigneter Konzentration einwirken. Aus der klaren gelbroten Lösung schied sich das Salz in Form eines dunkelziegelroten Kristallpulvers ab.

Diese Darstellungsmethode wurde auch beim Chinonaphtalon versucht, doch scheiterte dieselbe an der Schwerlöslichkeit des Farbstoffes in absolutem Alkohol. Bei Zugabe der Alkoholatlösung zur klaren Lösung des Phtalons tritt Farbenumschlag von gelb nach orange ein, doch erfolgt keine Ausscheidung. Zu reinem, schön kristallisiertem Produkt gelangte ich nach längeren Versuchen auf folgende Weise:

Das Chinonaphtalon wurde in Alkohol suspendiert und metallisches Natrium in geringem Ueberschuss zugegeben. Nachdem das Metall vollständig in Lösung gegangen ist, wird die nunmehr orangefarbene Flüssigkeit erwärmt und vorsichtig heisses Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden ist. Bei geeigneter Konzentration kristallisiert nach einiger Zeit ein schönes gelbrotes Salz aus, welches abgesaugt und mit Alkohol gewaschen im Vakuumexsikkator getrocknet zur Analyse gebracht werden kann.

1. 0,2402 gr Substanz gaben 0,0491 gr $Na_2 SO_4$
2. 0,2473 gr Substanz gaben 0,0496 gr $Na_2 SO_4$

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22} H_{12} NO_2 Na$; Mol.-Gew. = 345	I	II
Na = 6,66%	6,62%	6,50%

Die Kristalle des Chinonaphtalonnatriums sind dem des Chinophtalonnatriums ganz ähnlich. Sie bilden charakteristische Büschel von dünnen Nadeln.

Um zum Kaliumsalz des Chinonaphtalon zu gelangen, wurde zunächst das gleiche Verfahren angewendet wie beim Natriumsalz. Hierbei löste sich das suspendierte Chinonaphtalon schon ohne Erwärmen und ohne Zusatz von Wasser klar auf, und es entstand bald eine Trübung und Ausscheidung eines hellorangefarbenen Körpers. Schon beim Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther trat jedoch eine Zersetzung ein. Beim Trocknen wurde nach und nach die ganze Masse gelb. Trotz mannigfacher Versuche, auch Anwendung von absolutem Alkohol lieferte keine Resultate, gelang es mir nicht, ein analysenreines Salz zu erhalten.

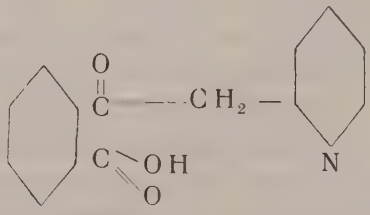
Wie die Analysen des Natriumsalzes zeigen, geht beim Chinonaphtalon die Salzbildung ohne Öffnung des Laktonringes vor sich, denn das durch einfache Öffnung des Laktonringes entstanden gedachte Salz würde 6,34% Na enthalten. Das Chinonaphtalonnatrium zeigt sich in Bezug auf Bildung und Eigenschaften dem Chinophtalonnatrium äusserst ähnlich und es ist daher anzunehmen, dass seine Konstitution und somit auch die des Farbstoffes die gleiche wie beim Chinophtalon, also symmetrisch ist. Diese Folgerung wird gestützt durch sein Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Diese zersetzen das Salz quantitativ in Chinonaphtalon vom Schmelzpunkt 261° und Natronlauge bezw. Natriumsalz Demnach ist das Chinonaphtalon kein Phtalid-, sondern ein Indandionderivat. Wäre das Chinonaphtalon ein Phtalidderivat, so müsste es analog dem Benzalphtalid durch Alkoholat in die Alkaliverbindung des Chinoylindandions verwandelt werden, welches nach Gabriel durch Wasser oder verdünnte Säuren in das freie Indandionderivat regeneriert werden müsste, da die Indandione die beständigen Umwandlungsprodukte der Phtalide sind.

Über die Gabriel'sche Umlagerung von Phtalidderivaten in Indandione.

Im folgenden lasse ich eine Untersuchung über die Gabriel'sche Umlagerung von Phtalidderivaten in Indandione folgen, auf die ich durch Privatmitteilung von A. Eibner hingewiesen wurde.

Nach Nathanson[1]) verwandelt sich das farblose Benzalphtalid durch Alkoholat momentan in die rote Natriumverbindung des β-Phenyl-α-γ-diketohydrindens oder Phenylindandion

Diese Reaktion vollzieht sich am besten bei Anwendung von absolutem Alkohol, denn 96%er liefert nur den vierten Teil an Indandionderivat. In den Mutterlaugen davon findet sich die von Gabriel und Michael[2]) durch Aufspalten von Benzalphtalid mit wässrigen Alkalien erhaltene Desoxybenzoïncarbonsäure.



Man könnte nun annehmen, dass bei der Umlagerung von Phtaliden in Indandione mittels Alkoholaten die Alkalisalze dieser Säure die Zwischenprodukte bilden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie A. Eibner fand, verwandelt sich Des-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2577 (1893).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1019 (1878).

oxybenzoïn-o-carbonsäure mit Methylalkoholat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei längerem Kochen in Phenylindandion um. Ganz ebenso verhält sich die Chinolylacetophenon-o-carbonsäure gegen Alkoholat. Man erhält auch aus dieser weder in der Kälte noch in der Wärme Chinophtalonnatrium. Erhitzt man jedoch die Säure zuerst mit Alkohol und etwas konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure gelinde und setzt dann erst überschüssiges Alkoholat zu, so entsteht fast sogleich das rote Salz des Chinophtalons. Diese Reaktion ist analog jener, wonach Nathanson Phenylindandion durch Verseifen des Methylesters der Desoxybenzoïncarbonsäure mit alkoholischem Kali erhielt. Es erübrigte diese Umwandlungsreaktion an dem Ester der Chinolyldesoxycarbonsäure zu studieren, der durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol hergestellt war. Er bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 250°. Die geringe Menge des aus wasserfreiem Aether umkristallisierten Chinolyldesoxycarbonsäureaethylesters erlaubte nur eine Elementaranalyse, welche folgendes Resultat ergab:

0,2404 gr Substanz ergaben 0,6625 gr Kohlensäure und 0,1160 gr Wasser.

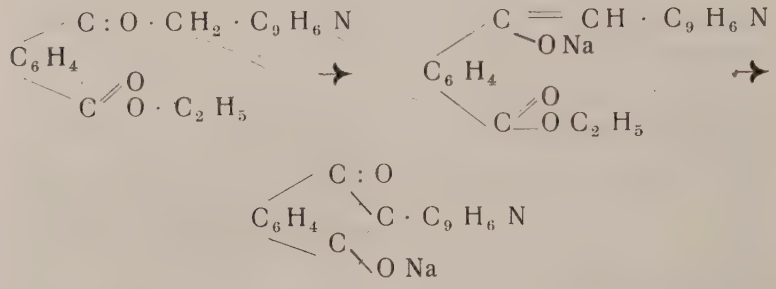
Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3$ N. Mol.-Gew. = 319	Gefunden:
CO_2 = 75,24%	CO_2 = 75,16%
H = 5,33%	H = 5,36%

Bei kurzem Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Alkoholat schied sich eine reichliche Menge Chinophtalonnatrium aus.

Zur quantitativen Bestimmung derselben wurden 0,3230 gr Ester mit Alkohol zu einem feinen Brei angerieben und derselbe mit Natriumalkoholat versetzt. Schon bei schwachem Erwärmen tritt Rotfärbung und Ausscheidung des roten Natriumsalzes des Chinophtalons auf. Nun wurde er eine halbe Stunde

auf dem Wasserbade erwärmt und der eingetrocknete Brei mit viel Wasser ausgekocht, wobei unter Dissoziation des Natriumsalzes gelbes Chinophtalon ausgeschieden wird. Die alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, dann filtriert, der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Chinophtalon wog 0,1736 gr. Die Ausbeute betrug also 62,81 %.

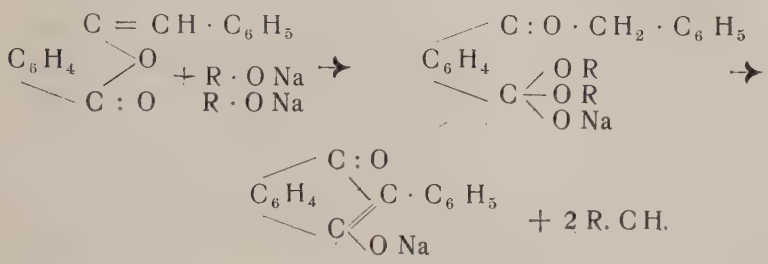
Bei dieser Reaktion dürfte der Ester zunächst aus der Ketoform in die Enolform übergehen und dann unter Abspaltung von Alkohol Ringschliessung erfolgen.



Dass bei der Umwandlung von asymmetrischem Chinophtalon in Chinophtalonnatrium intermediär Ringöffnung angenommen werden muss, erhellt auch aus den Erscheinungen bei subtiler Ausführung der Reaktion. Versetzt man nämlich mit Alkohol angeriebenes asymmetrisches Chinophtalon mit Natriumalkoholatlösung von geeigneter Konzentration unter Vermeidung der Erwärmung, so löst es sich zunächst langsam mit goldgelber Farbe auf. Nach einiger Zeit, oder rasch bei schwacher Temperaturerhöhung färbt sie sich rotgelb und es scheidet sich dann rasch und vollständig das rote Natriumsalz des Chinophtalons ab. Die hier ausgedrückte Zwischenphase der Reaktion dürfte wohl nur in der Bildung des erwähnten Esters bezw. seiner Natriumverbindung bestehen.

Herr Professor S. Gabriel fasst die Umwandlung von Benzalphtalid in Indandion mittels Alkoholaten unter Anlehnung

an die Claisen'sche Theorie der Bildung des Acetessigesters in folgender Weise auf:



Über die Bromderivate des Chinonaphtalons.

Da nun durch das Verhalten der Alkaliverbindungen des Chinonaphtalons die symmetrische Struktur und somit auch seine Analogie mit dem Chinophtalon wahrscheinlich gemacht worden war, schien es mir von grosser Wichtigkeit zur Befestigung der obigen Annahmen, sein Verhalten zu Brom zu studieren.

A. Eibner und H. Merkel hatten gefunden, dass bei der Bromierung des Chinophtalons das Methinwasserstoffatom durch Brom ersetzt wird und dass neben dem so gebildeten Monobromchinophtalon noch Perbromide entstehen, welche im Ganzen 4 und 6 Bromatome pro Molekül enthalten. Ein Beweis für das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelverbindung war somit nicht erbracht worden. Es war vielmehr wahrscheinlicher, dass eine derartige Bindung nicht vorhanden sei, da dann die Bildung eines Tribromproduktes analog dem von Gabriel erhaltenen farblosen Dibromid des Monobrommethylphtalids zu erwarten gewesen wäre.

Ich fand nun, dass das Chinonaphtalon bei der Bromierung ein dem symmetrischen Chinophtalon ganz analoges Verhalten zeigt und dass somit die Annahme, dass dem Farbstoffe die symmetrische Struktur zukommt, eine neue Stütze gefunden hat.

Verhalten des Chinonaphtalons in Chloroformlösung zu Brom und über die Existenz eines Monobromchinonaphtalons.

Zu einer erkalteten Lösung von Chinonaphtalon in Chloroform wurde tropfenweise Brom, gelöst in Chloroform, gegeben. Um von vornherein die Bildung von mehr als notwendigen bromwasserstoffsaurem Salz zu verhindern, wurde ganz reines trockenes Brom verwendet. Ebenso wurde das Chloroform durch Pottasche chlor- und wasserfrei gemacht. Die Mengenverhältnisse wurden wie folgt gewählt:

0,75 gr Chinonaphtalon gelöst in 100 ccm Chloroform,
0,75 gr Brom gelöst in 10 ccm Chloroform.

Der erste Tropfen färbt die Flüssigkeit nur ganz wenig dunkler und nach weiterer Zugabe entsteht erst eine Trübung und bald darauf reichliche Ausscheidung von orangegelben Flocken. Die Menge des ausgeschiedenen Produktes vermehrt sich mit der weiteren Zugabe von Brom und es entsteht endlich ein dicker Brei. Der gebildete Niederschlag wurde rasch abgesaugt und die klare orangerote Mutterlauge beiseite gestellt. Auch nach tagelangem Stehen entstand keinerlei Ausscheidung und wurde dieselbe daher nicht weiter beachtet.

Der ausgeschiedene Körper wurde mit wenig bromhaltigem Chloroform ausgewaschen und bildet nach dem Trocknen eine schmutzig orangegelbe papierähnliche Masse vom Schmelzpunkt 258°. Bei 260° beginnt eine schwache Gasentwicklung. Unter dem Mikroskop erkennt man leicht feine verfilzte Nadeln.

Mit Wasser angerieben wird er schon in der Kälte merklich heller und das Wasser reagiert stark sauer. Beim Kochen färbt sich das Wasser durch abgeschiedenes Brom hellbraun und nach Abkochen desselben resultiert ein hellgelber Körper, welcher, wie die Beilstein'sche Bromreaktion anzeigt, noch Brom enthält. Durch Lösen in heissem Chloroform und Fällen mit Alkohol scheidet sich jedoch bromfreies Chinonaphtalon vom Schmelzpunkt 260° ab.

Alkohol verändert in der Kälte den Körper sichtlich nicht, beim Kochen tritt jedoch sofort Farbenumschlag nach gelb ein. Aus der alkoholischen Lösung kristallisieren beim Erkalten hellgelbe bromfreie Nadeln aus, welche bei 260° schmelzen und sich als Chinonaphtalon charakterisieren.

Ammoniak färbt das Bromprodukt in der Kälte unter Stickstoffentwicklung gelb und führt es ebenfalls in Chinonaphtalon über.

Wässrige schweflige Säure entbromt den Körper vollkommen unter Rückverwandlung von Chinonaphtalon.

Die obigen Reaktionen dieses Bromderivates zeigen erstens, dass eine Substitution von Brom in den Kernen nicht stattgefunden hat, da sonst eine Rückverwandlung in den Farbstoff nicht so leicht möglich wäre. Ferner beweist das Verhalten dieses Körpers zu Ammoniak, dass das Brom in elementarer Form angelagert ist oder mit anderen Worten, dass ein Superhalogenderivat[1]) vorliegt.

Es war zunächst von Interesse, zu ermitteln, ob dieses Perbromid alles Brom in elementarer Form enthält oder ob ein Teil desselben in festerer Form gebunden ist

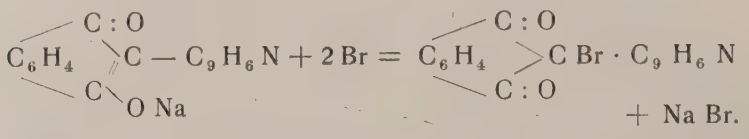
Zu diesem Zwecke wurde das orangegelbe Bromderivat mit lauwarmen Wasser angerieben und solange damit behandelt, bis es keine saure Reaktionen mehr zeigte. Das nun bedeutend hellere Produkt zeigte die Beilstein'sche Bromreaktion noch sehr deutlich, hatte aber den Superhalogencharakter verloren. Löst man den so erhaltenen Körper in kaltem Chloroform und lässt die Lösung langsam verdunsten, so zeigen sich neben gelben Nadeln von Chinonaphtalon auch in geringer Menge hellgelbe Btättchen, die ich für Monobromchinonaphtalon halte. Die Versuche, dieses Bromderivat rein zu erhalten, schlugen

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. **78**, 274 (1851); H. Kolbe; Journ. f. prakt. Chem. N. F. 1, 430 (1870); Anderson, Ann. d. Chem. **105**, 340 (1858); Grimaux, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2371 (1882) Pictet u. Kraft, Chem. Central Blatt **2**, 81 (1893).

fehl, da dieser Körper sehr labil zu sein scheint. Wendet man heisses Chloroform an, oder kocht man die Lösung nur kurze Zeit, so sind beim Verdunsten die Blättchen verschwunden und es ist nur noch Chinonaphtalon vorhanden.

Eine weitere Stütze für die Existenz des Monobromchinonaphtalon ist seine Bildung aus dem Natriumsalz. Dadurch ist auch ein Anhalt für die Struktur dieses Bromderivats gegeben. Diese Reaktion gibt auch, wie A. Eibner in Gemeinschaft mit H. Merkel fand, das Chinophtalonnatrium. A. Eibner formuliert die Umsetzung folgendermassen:



Ganz analog verläuft nun die Reaktion beim Chinonaphtalonnatrium, mit der Ausnahme, dass das gebildete Monobromchinonaphtalon sich teilweise in Brom und Chinonaphtalon spaltet.

Gibt man zu einer Suspension von Chinonaphtalonnatrium in Chloroform Bromchloroformlösung tropfenweise zu, so löst sich das Salz mit hellgelber Farbe unter Ausscheidung von Bromnatrium. Beim Verdunsten der hellgelben Lösung scheiden sich neben hellgelben Blättchen, die den oben genannten völlig gleichen, auch Nadeln von Chinonaphtalon aus. Es war also auch auf diesem Wege nicht zu reinem analysierfähigen Bromderivat zu gelangen, doch glaube ich aus der dem Chinophtalonmonobromid ganz analogen Bildungsweise desselben schliessen zu müssen, dass hier das Monobromchinonaphtalon vorlag. Dass Monobromchinonaphtalon gebildet wird, erhellt aus der später zu beweisenden Existenz des Tetra- und Hexabromchinonaphtalon.

Über die Natur des orangegelben Bromderivates.

Das trockne Produkt gibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur Brom ab, färbt sich vorübergehend orangerot und nimmt bald eine hellere Farbe an. Lässt man es im Exsikkator über Kalk bis zur Gewichtskonstanz stehen, so liegt sein Bromgehalt, wie folgende Analysen zeigen, zwischen 1 und 2 Atome Brom:

1. 0,1281 gr Substanz ergaben 0,0782 gr Ag Br.
2. 0,1063 gr Substanz ergaben 0,0638 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{22}\ H_{12}\ O_2\ N\ Br$ = 19,90% Br.
Berechnet für $C_{22}\ H_{12}\ O_2\ N\ Br_2$ = 33,12% Br.

Gefunden: 1. 25,98% Br und 2. 25,54% Br.

Die Analysen zeigen also, dass das orangerote Bromderivat, welches beim Bromieren einer Chloroformlösung des Chinonaphtalons gebildet wird, kein einheitlicher Körper ist. Gestützt wird diese Ansicht durch folgende Tatsachen:

1. Das über Kalk bis zur Gewichtskonstanz gestandene Bromderivat zeigt noch Perbromidcharakter. Die Analysen geben Resultate, die zwischen 1 und 2 Brom liegen. Ein Perbromid des Chinonaphtalons muss aber mindestens drei Atome Brom enthalten, woraus folgt, dass das vorliegende Bromderivat nicht gebromtes Chinonaphtalon enthält.

2. Das Bromprodukt gibt an kaltes Wasser Bromwasserstoffsäure ab. Ferner geht es bei vorsichtigem Erhitzen im Dampfschranke in ein orangerotes Pulver über, welches bei 260° schmilzt und in Chloroform fast unlöslich ist. Dieser bromhaltige orangerote Körper stellt ein bromwasserstoffsaures Salz des Farbstoffes oder seines Monobromderivates dar, denn ein ganz gleicher Körper, der ebenfalls durch Wasser in Chinonaphtalon und Bromwasserstoff gespalten wird, entsteht, wenn man zu der hellgelben Lösung, welche man bei der Umsetzung des Chinonaphtalonnatriums mit Brom erhält, concentrierte Brom-

wasserstoffsäure zugibt. Das orangegelbe Bromprodukt ist also als ein Gemenge von Monobromchinonaphtalon, dem bromwasserstoffsaurem Salz und Perbromid aufzufassen Ferner wird dann auch die Tatsache klar, dass bei der Bromierung eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht zu beobachten ist, da doch bei der Bildung von Monobromchinonaphtalon diese Säure gebildet wird.

Näher auf dieses Thema einzugehen, erlaubte mir die zur Verfügung stehende Zeit nicht.

Das Chinonaphtalontetrabromid.

Da auf oben erwähnte Weise nicht zu einem charakterisierbaren Bromderivat des Chinonaphtalons zu gelangen war, wurde darnach getrachtet, die Bildung oder vielmehr die Ausscheidung des orangegelben Gemenges zu verhindern.

Durch mannigfaltige Versuche fand ich, dass es in der Hauptsache auf die Art der Zugabe des Broms ankommt. Von grosser Wichtigkeit ist aber auch die Reinheit des verwendeten Broms, die Konzentration und besonders die Temperatur der verwendeten Lösungen.

Zur Darstellung des Chinonaphtalontetrabromis wurde wie folgt verfahren:

Zu einer Lösung von 1,5 gr Chinonaphtalon in 100 ccm Chloroform wurden bei 50—60° 2 ccm Brom, gelöst in 20 ccm Chloroform rasch unter Umschwenken in einem Zuge zugegeben. Die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar und setzt nach kurzer Zeit kleine glänzende orangegelbe Blättchen in grosser Menge ab. Verdünnt man vor der Zugabe des Broms die Lösung mit 100 ccm Chloroform, so erhält man schöner ausgebildete grosse Blätter in glänzender Ausbeute.

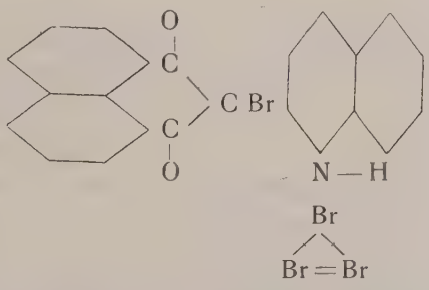
Dieses hellorangegelbe Bromderivat schmilzt unter schwacher Gasentwickelung bei 239°. Gegen Chloroform ist es in der Kälte beständig und wird mit rotbrauner Farbe gelöst. Ein Umkristallisieren aus Chloroform ist aber ohne Zersetzung nicht möglich.

Das Produkt kann mit Chloroform gewaschen, rasch auf dem Tonteller abgepresst und kurze Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet zur Analyse gebracht werden.

1. 0,0761 gr Substanz ergaben 0,0900 gr Ag Br.
2. 0,1871 gr Substanz ergaben 0,2242 gr Ag Br.

Berechnet für: $C_{22}H_{13}O_2NBr_4$ Mol.-Gew. 643 = 49,77 % Br.
Gefunden: 1. 50,33 % Br 2. 50,99 % Br.

Die Resultate stimmen in befriedigender Weise mit einem Bromderivat überein, welches 4 Atome Brom enthält. Es entspricht dies also dem von A. Eibner und H. Merkel dargestellten tribromwasserstoffsaurem Monobromchinophtalon und wäre unter Annahme der symmetrischen Konstitution des Chinonaphtalons folgendermassen zu formulieren:



Wurde das Bromderivat nicht mit Chloroform behandelt, sondern nur abgesaugt und auf dem Tonteller vollkommen trocken gerieben, so ergaben die Analysen Resultate, welche bedeutend zu hoch lagen:

1. 0,3972 gr Substanz ergaben 0,4965 gr Ag Br.
2. 0,1705 gr Substanz ergaben 0,2129 gr Ag Br.

Berechnet für: $C_{22}H_{13}O_2NBr_4$ = 49,77 %
$C_{22}H_{13}O_2NBr_5$ = 55,33 % Br.
Gefunden: 1. 53,20 % Br; 2. 53,14 % Br.

Dieser Mehrbetrag rührt jedenfalls von einem bromreicheren Körper her. Lässt man die Mutterlauge vom Tetrabromid

langsam verdunsten, so kristallisiert aus derselben ein hellbrauner Körper in langen, dünnen, verfilzten Nadeln aus, dessen Bromgehalt über 77 % liegt.

1. 0,0825 gr Substanz ergaben 0,1498 gr Ag Br.
2. 0,0864 gr Substanz ergaben 0,1569 gr Ag Br.

Gefunden: 1. 77,27 % Br; 2. 77,28 % Br.

Der Schmelzpunkt liegt bei 260°, doch tritt schon bei 200° Dunkelfärbung ein, die auf Zersetzung beruht. Eine nähere Untersuchung dieses Bromderivates behalte ich mir für spätere Zeit vor.

Reaktionen des Chinonaphtalontetrabromids.

Das Chinonaphtalontetrabromid verliert beim Liegen an der Luft einen Teil seines Broms Die Bromabgabe ist anfangs so stark, dass darübergehaltenes feuchtes Lakmuspapier sofort gebleicht wird. Nach etwa 24 Stunden ist der Körper auffallend röter geworden und zeigt die Eigenschaften des erwärmten bromwasserstoffsauren Salzes. Beim Erhitzen im Dampfschranke auf 100° tritt Rotfärbung, dann rasch Farbenumschlag nach gelb ein. Der gelbe pulvrige Rückstand löst sich leicht in heissem Chloroform, aus welcher Lösung durch Alkohol reines, bei 260° schmelzendes Chinonaphtalon gefällt wird.

Wie schon erwähnt, ist das Bromderivat gegen kaltes Chloroform kurze Zeit beständig, auch wird es beim Erwärmen bis zum Siedepunkt des Chloroforms langsamer in Chinonaphtalon verwandelt als das oben erwähnte orangegelbe Gemisch.

Alkohol entzieht dem Tetrabromid schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise, völlig aber erst beim Kochen, das Brom.

Wasser zersetzt das Perbromid schon bei gelindem Erwärmen. Die Farbe des Körpers wird erst dunkelrot, doch bald hellbraun. Das Wasser reagiert stark sauer. Aus Chloro-

form-Alkohol erhält man Chinonaphtalon, welches geringe Mengen Monobromprodukt enthält.

Ammoniak färbt das Bromprodukt schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung hellbraun bis gelb; dabei tritt schwache Erwärmung ein. Nachdem die Gasentwicklung auch bei schwachem Erwärmen aufgehört hat, erhält man aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol reines Chinonaphtalon.

Schweflige Säure entbromt das Tetrabromderivat schon in der Kälte vollständig.

Diese Reaktionen beweisen, dass das vorliegende Bromderivat ein wahres Superbromprodukt ist.

Der Umstand, dass das Tetrabromderivat beim Erwärmen im Dampfschranke intermediär in bromwasserstoffsaures Salz verwandelt wird und dass nach der Zersetzung des Perbromides mit heissem Wasser dieses stark sauer reagiert, beweist, dass ein Acidperbromid vorliegt.

Das Hexabromchinonaphtalon.

Das von A. Eibner und H. Merkel gefundene Hexabromchinophtalon wurde aus der Monobromderivate erhalten, indem letzteres mit Bromchloroformlösung behandelt wurde. Dies Bromderivat des Chinophtalons stellt prachtvolle unbeständige granatrote Kristalle dar, welche selbstverständlich den Charakter eines Perbromides tragen.

Zu dem entsprechenden Bromprodukt gelangte ich beim Chinonaphtalon auf folgende Weise:

Der bei langsamer Zugabe von Bromchloroformlösung zu einer kalten Lösung von Chinonaphtalon in Chloroform entstehende Brei löst sich bei Zugabe von reinem Brom unter heftigem Umschütteln vollkommen klar auf. Aus der dunkelbraunroten Lösung scheidet sich an einem ca. 40° warmen Orte nach einigen Stunden eine zusammenhängende Masse ab, die

aus gelbbraunen langen dünnen verfilzten Nadeln besteht. Überlässt man diese Lösung mit dem abgeschiedenen Körper unter gleichen Bedingungen sich selbst, so verschwindet derselbe und es scheiden sich gut ausgebildete rotbraune durchsichtige Prismen mit violettem Flächenglanz ab. Dieses Bromprodukt gibt an der Luft rasch Brom ab, indem es eine hellere Farbe annimmt und undurchsichtig wird. Zur Analyse wurde rasch abgesaugt, auf dem Tonteller mit dem Pistille trockengerieben und das so erhaltene Pulver in einem verschlossenen Röhrchen abgewogen. Nur auf diese Weise konnten befriedigende Resultate erzielt werden:

1. 0,2543 gr Substanz ergaben 0,3588 gr Ag Br.
2. 0,2195 gr Substanz ergaben 0,3080 gr Ag Br.

Berechnet für: $C_{22} H_{13} O_2 N Br_6$ Mol.-Gew. = 803.
Br = 59,78 %.

Gefunden: 1. 60,04 % Br. 2. 59,71 % Br.

Die Analysen stimmen demnach auf ein Derivat, welches 6 Bromatome im Molekül enthält.

Eigenschaften und Reaktionen des Hexabromchinonaphtalons.

Das Hexabromchinonaphtalon schmilzt unter Gasentwicklung bei 262°.

Schweflige Säure entbromt das Bromderivat schon in der Kälte vollkommen, noch schneller bei schwachem Erwärmen.

Ammoniak verursacht in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Der Rückstand ist gelb und erweist sich als Chinonaphtalon.

Alkohol färbt das Produkt heller. Der gelbbraune Rückstand schmilzt bei 253°. Beim Kochen wird er noch etwas heller und ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether sehr schwer

löslich. Es ist noch stark bromhaltig und entwickelt mit Ammoniak lebhaft Stickstoff unter Rückbildung von Chinonaphtalon.

Das Bromderivat gibt beim Erhitzen im Dampfschranke grosse Mengen Brom ab und nimmt eine hellorangerote Farbe an, die den Schmelzpunkt 258° zeigt. In Alkohol, Chloroform etc. löst es sich dann schwer und zeigt sich überhaupt mit dem mit Alkohol behandelten Teile ähnlich. Das gleiche Produkt erhielt ich auch, wenn das Hexabromderivat bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator stehen gelassen wird. Es zeigt beim Behandeln mit Ammoniak noch schwache Stickstoffentwicklung. Sein Bromgehalt liegt zwischen 1 und 2 Atomen Brom pro Molekül.

0,0899 gr Substanz ergaben 0,0498 gr Ag Br.

Berechnet für: $C_{22} H_{12} O_2 N Br = 19{,}90\,\%$.

$C_{22} H_{12} O_2 N Br_2 = 33{,}12\,\%$.

Gefunden: $Br = 23{,}57\,\%$.

Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass

1. das Hexabromid ein ausgesprochenes Superhalogenderivat ist, und zwar ist, wie die äusserst lebhafte Stickstoffentwicklung beim Behandeln mit Ammoniak in der Kälte zeigt, der Perbromidcharakter weit intensiver ausgeprägt als beim Tetabromchinonaphtalon,

2. zeigt sein Verhalten gegen Alkohol beim Erhitzen im Dampfschranke und Stehen über Kalk, dass die Bromatome mit einer gewissen Hartnäckigkeit gebunden sind und dass besonders das letzte Bromatom eine grössere Festigkeit in der Bindung aufweist. Dieser letzte Schluss wird noch durch das Verhalten gegen Wasser bestärkt. Kocht man das fein zerriebene Hexabromderivat mit Wasser, bis das freie Brom entfernt ist und lässt es erkalten, so scheiden sich weisse Flocken ab, die aber bald gelb werden und noch Brom enthalten. Durch Lösen in Chloroform und Verdunstenlassen der Lösung erhält man neben Chinonaphtalon wieder kleine hellgebe Blättchen, die ich, wie schon mehrfach erwähnt, für ein Monobromchinonaphtalon anspreche.

Dass das Hexabromchinonaphtalon ein Acidperbromderivat ist, geht aus dem Umstande hervor, dass es beim Erhitzen im Dampfschranke auf 100° zunächst eine orangerote Farbe annimmt.

A. Eibner und H. Merkel fanden beim symmetrischen Chinophtalon ganz analoge Superhalogenderivate[1]). Daher lässt sich wohl mit Recht auch auf eine Analogie in der Konstitution der beiden Farbstoffe schliessen, da die Bromderivate im asymmetrisch konstituierten Chinophtalon ganz anderer Art sein müssen, wie sich auch bei der Bromierung des Isochinophtalons gezeigt hat[2]).

Über die Reaktionsfähigkeit der Sauerstoffatome des Chinonaphtalons.

Um weitere Analogien zwischen den beiden Farbstoffen, dem Chinophtalon und dem Chinonaphtalon, zu finden und somit die Konstitutionsfrage noch mehr aufzuklären, unternahm ich verschiedene Versuche, um die Reaktionsfähigkeit der beiden im Farbstoffmolekül disponiblen Sauerstoffatome zu studieren.

Im Laufe meiner Arbeiten bemerkte ich, dass die Reaktionsfähigkeit der Sauerstoffatome bei den verschiedenen Phtalonen eine verschiedene ist.

Das Chinophtalon reagiert mit Anilin nach A. Eibner und K. Hofmann schon in benzolischer Lösung bei schwacher Erwärmung unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Bei homologen Chinophtalonen gelang es sogar, gut kristallisierende Dianile darzustellen, wodurch die Ketonnatur des Chinophtalons direkt bewiesen worden ist.

Ein Hydrazon konnte direkt aus den beiden Komponenten, wie A. Eibner und O. Lange fanden, nicht dargestellt werden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1637, 1661 (1902).

[2]) H. Merkel, Inaug.-Dissertation, Nürnberg (1902). Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3019 (1904).

Wohl gelang es aber K. Hofmann, das Hydrazon aus dem Anilderivat zu erhalten.

Bei den später folgenden Untersuchungen über Pyrophtalon gelang es mir, das Anilderivat in benzolischer Lösung zu erhalten und ferner das Monohydrazon direkt aus den Komponenten darzustellen.

Es ist darnach anzunehmen, dass die Reaktionsfähigkeit der Sauerstoffatome durch den Stickstoff enthaltenden Kern beeinflusst wird.

Bedeutend weniger reaktionär sind nun die Sauerstoffatome im Chinonaphtalon.

Um zu dem Anilderivat des Chinonaphtalons zu gelangen, wurde zunächst der von A. Eibner und K. Hofmann angegebene Weg eingeschlagen.

Es wurden 5 gr Chinonaphtalon in ein Gemisch von 15 gr Anilin und 100 gr Benzol eingetragen, am Rückflusskühler erhitzt und langsam portionsweise 5 gr wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Schon nach Zugabe von wenig Kondensationsmittel tritt intensive Rotfärbung ein Nachdem das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden bis zum Sieden erhitzt worden war, wurde nach Abdunsten des Benzols das trockene gelbe Pulver in Wasser eingetragen und bis zum Verschwinden des Anilins und Aluminiumchlorids ausgekocht. Das so erhaltene gelbe Produkt war unverändertes Chinonaphtalon. Ein anderer Körper konnte nicht isoliert werden.

Das gleiche negative Resultat erhielt ich bei Anwendung von Xylol S = 138° an Stelle von Benzol. Auch hier trat Rotfärbung der Masse ein, doch konnte ein Anilderivat ebensowenig isoliert werden.

Schliesslich wurden in 10 gr Anilin 5 gr fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. In die bei 170 — 180° geschmolzene Flüssigkeit wurden 2 gr Chinonaphtalon in kleinen Portionen zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde das rote flüssige Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach Absaugen und Auswaschen

des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, später mit heissem Wasser, resultierte ein schwarzes Pulver, welches leicht in Alkohol und anderen Lösungsmitteln löslich war. Da das Verhalten des Körpers den Anschein gab, dass teilweise Verharzung eingetreten war, wurde die alkoholische Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem Filtrat schied sich eine körnige schwarze Masse, die beim Reiben rot wurde, ab, die jedenfalls die Anilverbindung darstellt. Die Ausbeute war jedoch verschwindend und selbst durch öfteres Reinigen mit Alkohol konnte ein deutlich kristallisiertes Derivat nicht erhalten werden.

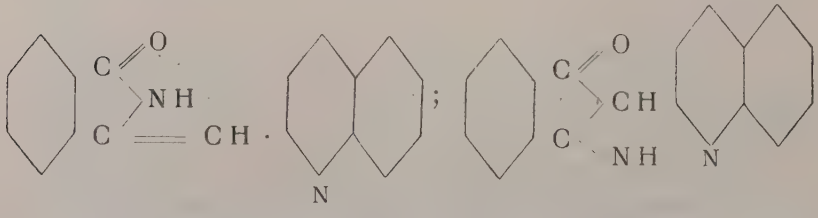
Die Versuche, ein Hydrazon und ein Oxim darzustellen, schlugen völlig fehl. In beiden Fällen resultierte unverändertes Chinonaphtalon.

Aus diesen Versuchen konnte ich schliessen, dass die Reaktionsfähigkeit der am Naphtalsäurerest sitzenden Sauerstoffatome gegenüber denen an den Phtalsäurerest gebundenen bedeutend zurücktritt.

Über die Ammoniakderivate des Chinonaphtalons.

Die Konstitution der von A. Eibner und O. Lange zuerst genauer studierten Ammoniakderivate des Chinophtalons, der beiden isomeren Chinophtaline, ist durch weitere Arbeiten sicher festgestellt worden. Darnach kommt dem

α-Chinophtalin die symmetrische, dem
β-Chinophtalin die asymmetrische Struktur zu.



asymmetrisches Chinophtalin; symmetrisches Chinophtalin.

Es war nun von grossem Interesse, zu versuchen, ob auch beim Chinonaphtalon eine Darstellung der entsprechenden Ammoniakderivate gelang.

Das symmetrische Chinophtalin hatten Jocobsen und Reimer durch Erhitzen von Chinophtalon mit alkoholischem Ammoniak auf 200° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt.

Die angestellten Versuche, das entsprechende Derivat des Chinonaphtalons zu erhalten, schlugen fehl. Nach 40stündigem Erhitzen der Rohre auf 200° war noch keine Reaktion zu bemerken. Der Inhalt hatte zwar eine rötliche Farbe angenommen, doch konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden. Diese Inaktivität erscheint infolge der Reaktionsträgheit der Sauerstoffatome als begründet.

Das asymmetrische Chinonaphtalon wurde entsprechend dem Chinophtalonderivat aus Naphtalimid und Chinaldin erhalten.

Das Naphtalimid wurde zuerst von Behr und Dorp[1]) dargestellt. Das von mir verwendete Imid gewann ich nach der Vorschrift von Jaubert[2]).

Naphtalsäureanhydrid wird mit concentriertem Ammoniak unter öfterer Erneuerung desselben zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird zur Entfernung der letzten Spuren von unverändertem Naphtalsäureanhydrid, mit Sodalösung ausgekocht. Der in Sodalösung unlösliche Teil bildet schon sehr reines Naphtalimid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Es hat den Schmelzpunkt 301° und bildet aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert schöne centimeterlange weisse Nadeln. Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Benzol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

[1]) Ann. d. Chem. **172**, 270.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 360.

Seine Kondensation mit Chinaldin gelang am besten in folgender Weise:

5 gr Naphtalimid wurden in ein auf 130° erhitztes Gemisch von 3,5 gr Chinaldin und 1 gr fein pulvrisiertem entwässerten Chlorzink eingetragen. Die Temperatur wurde auf 170—180° gesteigert. Nach zweistündigem Erhitzen wird die dunkelrotgelbe Schmelze nach dem Erkalten fein pulvrisiert und in ca. 250 ccm auf 100° erhitzte concentrierte Schwefelsäure eingetragen. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff geht das gebildete Ammoniakderivat mit roter Farbe in Lösung. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in viel kaltes Wasser scheidet sich ein hellrotbrauner Körper in dichten Flocken aus, welche aus schwefelsaurem Salz des gebildeten Chinonaphtalins bestehen.

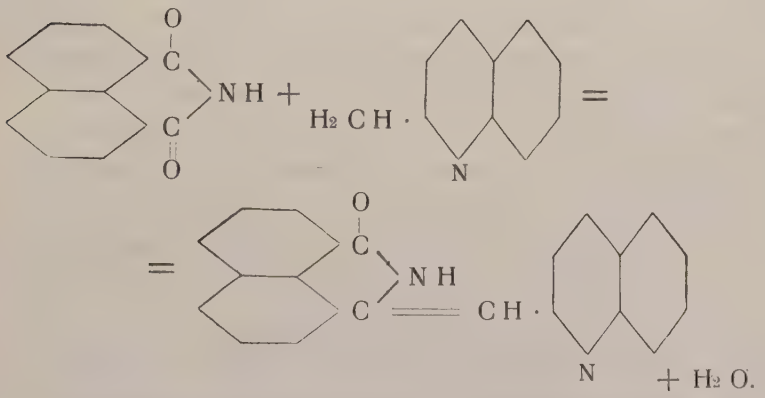
Um das freie Produkt zu erhalten, kocht man mit mässig concentrierter Natronlauge wiederholt aus und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nach. Das so erhaltene rotgelbe Pulver wird in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst und die filtrierte dunkle Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt. Man erhält so schöne rotorange gefärbte lange Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. In Alkohol, Äther uud Ligroin ist es schwer löslich. Eisessig löst es in grosser Menge unter Salzbildung.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,2046 gr Substanz ergaben 0,6141 gr Kohlensäure und 0,0809 gr Wasser
2. 0,2530 gr Substanz ergaben 0,7598 gr Kohlensäure und 0,0985 gr Wasser
3. 0,1534 gr Substanz ergaben 12,0 ccm Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck
4. 0,2305 gr Substanz ergaben 18,2 ccm Stickstoff bei 20° und 726 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{22}H_{14}ON_2$ Mol.-Gew. = 322		I	II	III	IV
C =	81,99	81,86	81,92	—	—
H =	4,35	4,39	4,33	—	—
N =	8,70	—	—	8,68	8,62
O =	4,96	—	—	—	—

Die Analysen stimmen also auf ein Chinonaphtalonammoniakderivat, welches analog dem β-Chinophtalin gebildet ist. Der Entstehung nach muss man annehmen, dass das asymmetrische Produkt vorliegt.



Dass diese Annahme richtig ist, begründe ich mit folgendem:

Nach einer Privatmitteilung von A. Eibner gibt das asymmetrische Chinophtalon und das entsprechende Chinophtalin die v. Bayer'sche Permanganatreaktion auf doppelte Kohlenstoffbindungen, während die symmetrisch konstituierten Derivate diese Reaktion nicht geben. Es lässt sich somit ein direkter Beweis für die Konstitution der betreffenden Farbstoffe erbringen. Die analoge Erscheinung fand ich auch bei dem Chinonaphtalon und dem asymmetrischen Chinonaphtalin wieder.

Als Lösungsmittel wurde erst Benzol, später nach Sachs reines Aceton verwendet. Am auffälligsten treten die Unterschiede bei Weglassen von Soda hervor.

Lösungen von Isochinophtalon und asymmetrischen Chinophtalin färben die Permanganatlösung momentan weinrot. Erstere reduziert es in wenigen Minuten, letztere etwas langsamer unter Abscheidung von Braunstein.

Symmetrisches Chinophtalon dagegen färbt zunächst das Permanganat feuerrot. Diese Farbe bleibt zwei Stunden unverändert und es tritt sogar beim Erhitzen keine Änderung ein. Bei Anwendung von Soda wird aber auch das symmetrische Chinophtalon oxydiert.

Diese Versuche wiederholte ich mit Chinonaphtalon und dem aus Naphtalimid und Chinaldin erhaltenen Chinonaphtalin.

Die Ergebnisse waren, wie zu erwarten war, dass das Chinonaphtalon sich Permanganatlösung gegenüber viel reaktionsträger erwies, als das Chinonaphtalin. Während ersteres erst nach langem Stehen eine Aufhellung der Permanganatlösung bewirkte, wurde bei letzterem eine rasche Entfärbung und baldige Abscheidung von Braunstein bemerkt.

Eine weitere starke Stütze für die asymmetrische Struktur des Chinonaphtalins fand ich in folgendem:

Setzt man zu einer Chloroformlösung des Chinonaphtalins von geeigneter Konzentration eine Bromchloroformmischung, so hellt sich die Flüssigkeit bedeutend auf und setzt bald darauf kurze glänzende Nadelbüschel von hellbrauner Farbe ab. Da die Substanzmenge, welche zur Verfügung stand, äusserst gering war, musste leider von einer Analyse dieses Bromderivates Abstand genommen werden.

In Ammoniak gekocht, verändert sich das Chinonaphtalinbromid nicht.

In Natronlauge löst es sich nach Zusatz von Alkohol beim Erwärmen glatt auf. Die Lösung scheidet in der Kälte weisse Nadeln ab.

Kühlt man durch Eiswasser stark ab und setzt ebenfalls gekühlte Diazoniumchloridlösung zu, so entsteht ein blutroter Niederschlag.

Es hat also hier ganz analog wie beim asymmetrischen Chinophtalin eine Entbromung und Bildung von Chinolylacetonaphton-o-karbonsäure[1]) stattgefunden. Der blutrote Niederschlag ist nach Eibner und Hofmann ein Formazylkörper.[2]) Diese Reaktion bildet einen direkten Beweis für die asymmetrische Konstitution des betreffenden Chinonaphtalins.

Über Isochinonaphtalon.

Um zu einem asymmetrisch konstituierten Chinonaphtalon, welches dem Isochinophtalon von A. Eibner entspricht, zu gelangen, wurden viele Versuche angestellt, doch konnte kein befriedigendes Resultat erhalten werden.

Bei 100° reagieren die beiden Komponenten Chinaldin und Naphtalsäureanhydrid nicht. Auch nach sechsstündigem Erhitzen auf 150° wurde nur ganz wenig Chinonaphtalon vom S = 261° erhalten.

Die mir zur Verfügung stehende Zeit erlaubte nicht, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3022 (1904).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3014 (1904).

II. Teil.

Ueber Pyrophtalon.

Das Pyrophtalon wurde zuerst von Jacobsen und Reimer bei der Kondensation von Rohpyridin mit Phtalsäureanhydrid mittels Chlorzink im Einschlussrohre bei einer Temperatur von 200° erhalten. Sie erhielten einen gelben Körper, welcher bei 260° schmolz und sich durch die Analysen als ein Kondensationsprodukt von Methylpyridin mit Phtalsäureanhydrid erwies.

Über diese Reaktion veröffentlichte H. v. Huber vor einiger Zeit eine Arbeit[1]), welche in folgenden Resultaten gipfelte:

Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit α-Picolin entstehen zwei isomere Körper.

1. das Pyrophtalon vom S. 260°,
2. das Isopyrophtalon vom S. 280°,
3. es existieren ferner nach H. v. Huber zwei isomere Pyrophtaline.

Für das Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 260°, welches auch Jacobsen und Reimer erhalten hatten, nahm H. v. Huber die symmetrische Formel an Er erhielt es durch 3 stündiges Erhitzen von molekularen Gewichtsteilen Phtalsäureanhydrid und α-Picolin auf 200° unter Anwendung von wenig Chlorzink als Kondensationsmittel. Aus Alkohol scheidet es sich in

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1652 (1903).

glänzenden hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 260° aus. Durch Reduktion mit Zinkstaub erhielt H. v. Huber einen secundären Alkohol. Die Darstellung des reinen Kaliumsalzes, des Oxims und des Phenylhydrazons glückte ihm nicht. Die Einwirkung von Brom studierte er nicht.

Das von ihm Isopyrophtalon genannte Kondensationsprodukt erhielt H. v. Huber.

1. bei der Kondensation von α-Picolin (Siedepunkt 128° bis 130°) mit Überschuss von Phtalsäureanhydrid und wenig Chlorzink im Einschlussrohr bei 230° und

2. aus Phtalylchlorid und α-Picolin. Aus gleichen Teilen Eisessig und Alkohol erhielt er orangegelbe Tafeln, die sich bei 260° verändern und bei 280° schmelzen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung erhielt er einen primären Alkohol, bei der Bromierung ein Monobromderivat und ausserdem ein labiles Bromderivat, welches er für Tribromid hält. Das Oxim und Phenylhydrazon stellte er direkt aus den Komponenten her. Ebenso gelang es ihm, das Monoanilderivat zu erhalten. H. v. Huber schloss aus der Bildungsweise dieses „Isopyrophtalons“ aus Phtalylchlorid, dass es die asymmetrische Konstitution besitze, obwohl er fand, dass es ein Anilderivat liefert. Diese Verhältnisse veranlassten A. Eibner zu einer Revision der Arbeit von H. v. Huber, die in Gemeinschaft mit K. Hofmann[1]) durchgeführt wurde. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

Zunächst war es auffallend, dass die beiden isomeren Pyrophtalone gänzlich andere Eigenschaften zeigten als die analogen isomeren Chinophtalone, während z. B. beim Chinophtalon die symmetrische Verbindung die stabile und die asymmetrische Verbindung die labile ist, soll dies bei den Pyrophtalonen gerade im Gegenteil der Fall sein. Ebenso verhält es sich mit den Schmelzpunkten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3023 (1904).

Das „symmetrische“ Chinophtalon schmilzt bei 241°.

Das „symmetrische“ Pyrophtalon von H. v. Huber zeigt den Schmelzpunkt 260°.

Das „asymmetrische“ Chinophtalon schmilzt bei 187°, während

das „asymmetrisch“ genannte Pyrophtalon von Huber bei 280° schmilzt.

Ein Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 260° existiert nach A. Eibner und K. Hofmann nicht. Sie erhielten dagegen ein und dasselbe Derivat vom Schmelzpunkt 283° und zwar sowohl bei der Darstellung aus α-Picolin und Phtalsäureanhydrid als auch aus α-Picolin und Phtalylchlorid.

Die Eigenschaften dieses Produktes deuten auf die symmetrische Struktur hin. Es liefert mit alkoholischem Alkali ein rotes wasserlösliches Salz, welches durch verdünnte Säuren zerlegt wird und zwar resultiert hierbei wieder Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 283°. Diese Erscheinung beweist die symmetrische Konstitution dieser Verbindung. Ein direkter Beweis für die Indandionnatur des Pyrophtalons vom Schmelzpunkt 283° ist die Bildung eines Anilderivates, welches durch Kochen mit Salzsäure in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird.

Schliesslich gelang es A. Eibner in den Mutterlaugen von der Darstellung des Pyrophtalons aus Phtalylchlorid einen Körper mit sehr geringer Ausbeute zu isolieren, welcher die Eigenschaften eines Isopyrophtalons aufweist. Es schmilzt bei 195° und wird durch Alkoholat in Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 283° verwandelt.

In folgendem stellte ich mir die Aufgabe, die Resultate dieser Voruntersuchungen eingehender zu studieren und legte besonderen Wert darauf, mit möglichst reinen Materialien zu arbeiten. Ich verwendete reines α-Picolin „Kahlbaum“ und durch Sublimation gereinigtes Phtalsäureanhydrid.

Kondensation von α-Picolin mit Phtalsäureanhydrid.

Die Kondensation wurde zunächst versuchsweise in kleinen Portionen nach den Angaben von H. v. Huber[1]) ausgeführt.

Zuerst wurden genau molekulare Mengen α-Picolin und Phtalsäureanhydrid mit wenig frischgeschmolzenem Chlorzink im Erlenmeyerkölbchen 3 Stunden lang im Ölbade am Rückflusskühler auf 200° erhitzt. Schon nach ca. 2½ Stunden wurde der Kolbeninhalt fest und es bildeten sich die von H. v. Huber beobachteten prächtigen langen gelben Nadeln auf der Oberfläche der erstarrten Masse. Bei genauerer Untersuchung erwiesen sie sich als unverändertes Phtalsäureanhydrid. Die gelbgrüne Schmelze wurde in Alkohol gelöst und lieferte gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 287°.

Darauf wurde die Kondensation nach H. v. Huber mit einem Überschuss von Phtalsäureanhydrid im Einschlussrohr bei 230° unter genauer Einhaltung der Angaben wiederholt. Der dabei erhaltene Körper zeigte sich in allen Eigenschaften dem oben beschriebenen identisch.

Es scheint also, wie A. Eibner und K. Hofmann annehmen, in dem Pyrophtalon vom S = 260° ein Pyrophtalon vorgelegen zu haben, welches durch Phtalsäureanhydrid stark verunreinigt war.

Das zu meinen weiteren Arbeiten verwendete Produkt stellte ich nach folgender Methode her:

Molekulare Mengen der Ausgangsmaterialien wurden im Erlenmeyerkölbchen gut gemischt und auf dem Sandbade langsam erhitzt. Das Kölbchen war mit Thermometer und Steigrohr versehen.

Bei 130° war alles zu einer hellgelben Flüssigkeit geschmolzen, doch war noch keinerlei Reaktion zu bemerken, die auch nicht bei Zugabe von etwas entwässertem Chlorzink eintrat. Erst bei 160° begann Wasser auszutreten und unter leb-

[1]) H. v. Huber, Inaug.-Dissertation, Breslau (1903).

haftem Aufschäumen steigt die Temperatur bei ganz kleiner Flamme auf 200°. Diese Temperatur wurde für die weiteren Arbeiten beibehalten. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen wird die dunkelgefärbte Schmelze fest. Noch heiss, lässt sie sich leicht mit dem Glasstabe zerdrücken und aus dem Kölbchen entfernen. Nach dem Erkalten wurde fein pulvrisiert und das grüngelbe Pulver mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung des nicht in Reaktion gegangenen α-Picolins ausgekocht.

Um dies Rohprodukt zu reinigen, wurde es in verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, die orangerote Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure in freies Pyrophtalon und Chlornatrium zerlegt. Die abgeschiedenen hellgelben Flocken werden abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Das so erhaltene gelbe kristallinische Pulver wird behufs weiterer Reinigung in wenig Eisessig gelöst und die noch heisse filtrierte braungelbe Lösung mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich grosse hellgelbe Flocken ab, welche aus viel verzweigten, oft hakenartig gebogenen, langen Nadeln bestehen, die den Schmelzpunkt 287° zeigen. Überlässt man diese Flocken in der Mutterlauge einige Stunden sich selbst, so scheiden sich unter Abnahme der Nadeln am Boden kleine dunkelgelb gefärbte glänzende Blättchen ab. Nach einiger Zeit sind alle Nadeln in Blättchen übergegangen, welche den gleichen Schmelzpunkt, 287°, aufweisen. Die Ausbeute betrug 70 bis 80%.

Eigenschaften des Pyrophtalons.

Das Pyrophtalon ist dimorph. Es scheidet sich aus heisser alkoholischer oder essigsaurer Lösung beim Abkühlen in Form hellgelber verfilzter Nadeln ab, welche schon nach wenigen Stunden vollständig in dunkler gefärbte Blättchen übergehen. Die Umwandlung der Blättchen in Nadeln und umgekehrt lässt sich beliebig oft ohne Änderung der physikalischen und

chemischen Eigenschaften wiederholen. Die Blättchen stellen die stabile Kristallform des Pyrophtalons dar.

Ein ganz analoges Verhalten wurde bei dem von A. Eibner gefundenen asymmetrischen Chinophtalon beobachtet.

Das Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287° bildet gelbe gut ausgebildete glänzende Blättchen mit violettem Flächenschimmer. In Eisessig ist es leicht löslich und kristallisiert daraus in rhombenförmigen Blättchen. Alkohol löst es schwer und hinterlässt beim Verdunsten hellgelbe glänzende dicke Tafeln. In Cloroform löst es sich etwas leichter als in Alkohol, Aceton und Ligroin nehmen dagegen nur geringere Mengen auch bei längerem Kochen auf. Am besten und in fast quantitativer Ausbeute lässt es sich aus Eisessig durch Fällen mit Alkohol in sehr reiner Form erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe, doch scheidet sich bei Eingiessen der Lösung in Wasser unverändertes Pyrophtalon aus. Pyrophtalon ist also eine schwache Base.

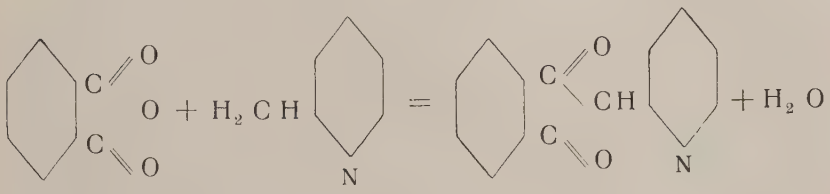
Mit Alkalien bildet der Farbstoff schöne rote Salze, welche in Wasser löslich sind und erst durch Säuren zersetzt werden.

Die Elementaranalyse dieses gelben Farbstoffes ergab folgende Resultate:

1. 0,2145 gr Substanz ergaben 0,5939 gr Kohlensäure und 0,0911 gr Wasser.
2. 0,2230 gr Substanz ergaben 0,6169 gr Kohlensäure und 0,0903 gr Wasser.
3. 0,2306 gr Substanz ergaben 13,2 ccm Stickstoff bei 18° und 738 mm Druck.
4. 0,2807 gr Substanz ergaben 16,0 ccm Stickstoff bei 19° und 738 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{14}H_9O_2N$; Mol.-Gew. = 223	I	II	III	IV
C = 75,34%	75,51%	75,45%	—	—
H = 4,04%	4,72%	4,50%	—	—
N = 6,28%	—	—	6,42%	6,39%

Die Analysen deuten also auf das von Jacobsen und Reimer erhaltene Pyrophtalon und würde seine Entstehung unter Zugrundelegung der symmetrischen Konstitution folgendermassen zu formulieren sein:



Das Natriumsalz des Pyrophtalons.

A. Eibner und K. Hofmann erwähnen den Unterschied zwischen den Alkaliverbindungen des Chinophtalons und denen des Pyrophtalons. Während das Chinophtalonnatrium durch warmes Wasser quantitativ in freien Farbstoff und freies Alkali gespalten wird, löst sich das Pyrophtalonnatrium ohne Zersetzung leicht in Wasser auf und eine Zerlegung des Salzes ist erst durch Mineralsäuren möglich. Es ist demnach das Pyrophtalonnatrium dem Indandionnatrium viel ähnlicher, als das Chinophtalonnatrium und das Chinonaphtalonnatrium.

H. v. Huber erwähnt in der Dissertation, dass sich sein symmetrisches Pyrophtalon gegen ätzende Alkalien schwach sauer verhält und bei Gegenwart von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkalien eine feuerrote Masse entsteht. Ein analysenreines Salz darzustellen gelang ihm nicht.

Ferner gibt er daselbst an, dass Natronlauge die Kristalle seines Isopyrophtalons rot färbt.

Mir schien es für die Kondensationsfrage von grosser Wichtigkeit, die Darstellung und Eigenschaften des Natriumsalzes des Pyrophtalons vom Schmelzpunkt 287° genau zu studieren.

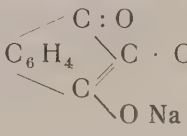
Es gelang mir, auf zwei Wegen zu vollkommen reinem, schön kristallisiertem Natriumsalz zu gelangen.

A. Darstellung von Natriumpyrophtalon aus Pyrophtalon und Natriumalkoholat.

Zu einer heissen Lösung von 2,2 gr Pyrophtalon in 120 ccm Alkohol wurden rasch 0,23 gr Natrium, gelöst in 5 ccm Methylalkohol, gegeben. Sofort trat Farbenumschlag von gelb nach rot ein. Die klare Lösung wurde durch rasches Aufkochen noch etwas eingeengt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich ein lockeres, kleinkristallisiertes Pulver von prachtvoli roter Farbe ab. Das Salz wurde nach völligem Erkalten der Lösung rasch abgesaugt und mit absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Alkali mehr nachzuweisen war. Das auf dem Tonteller im Exsikkator getrocknete Natriumpyrophtalon wurde zur Analyse gebracht.

1. 0,2024 gr Substanz ergaben 0,0564 gr Natriumsulfat,
2. 0,2280 „ „ „ 0,0656 „ „
3. 0,1610 „ „ „ 0,0464 „ „

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14} H_8 N O_2 Na$; Mol.-Gew. = 245	I	II	III
Na = 9,39%	9,03%	9,32%	9,34%

Die Analysenresultate stimmen also in befriedigender Weise mit den für die Formel  berechneten Werten überein.

B. Darstellung des Natriumsalzes des Pyrophtalons aus dem Monobrompyrophtalon.

Nach A. Eibner[1]) geht das Natriumchinophtalon in Benzolsuspension mit Brom glatt in das Monobromchinophtalon über. Eine ganz analoge Beobachtung machte ich bei dem

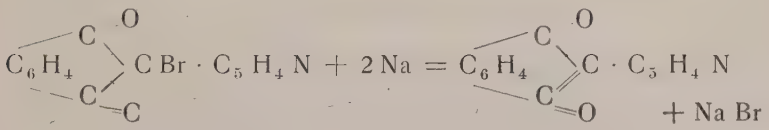
[1]) Chem.-Zeitung 28, Nr. 100, 7 (1904).

Chinonaphtalon, nur gelang es nicht, das Monobromderivat seiner Zersetzlichkeit halber zu isolieren.

Es war nun von Interesse, die umgekehrte Reaktion beim Pyrophtalon zu versuchen.

Zu diesem Zwecke wurde das Monobrompyrophtalon, über dessen Darstellung und Eigenschaften ich weiter unten berichten werde, in Chloroformalkohol gelöst und zu der nicht zu concentrierten Lösung die berechnete Menge Natriumalkoholat gegeben. Sofort entsteht ein Niederschlag von Bromnatrium und die Lösung färbt sich rot. Es wird filtriert und die Lösung des Natriumpyrophtalons eingeengt. Nach einiger Zeit scheidet sich bei geeigneter Konzentration das schöne rote Natriumsalz des Pyrophtalons ab.

Dieser Vorgang, den A. Eibner und H. Merkel auch beim Chinophtalon bemerkten,[1]) wäre unter Annahme der symmetrischen Konstitution des Farbstoffes folgendermassen zu formulieren:



Das Pyrophtalonnatrium bildet kleine, zu Sternchen vereinigte Nadeln von prachtvoll roter Farbe. In Alkohol ist es schwer, in Wasser dagegen leicht mit der Farbe des Kaliumbichromats löslich. Absoluter Alkohol löst es sehr schwer.

Mit verdünnter Mineralsäure wird es gespalten und zwar in Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287° und Natriumsalz. Eine Zersetzung der wässrigen Lösung ist selbst beim Kochen nicht wahrzunehmen. Der Umstand, dass bei der Zerlegung des Natriumpyrophtalons das Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287° also das Ausgangsprodukt, und nicht ein anderes isomeres Derivat regeneriert wird, ist ein Beweis, dass hier, nicht wie H. v. Huber annimmt, ein Phtalid-, sondern ein Indandionderivat vorliegt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2300 (1902).

Über die Bromderivate des Pyrophtalons.

Wie schon anfangs erwähnt, studierte H. v. Huber die Einwirkung von Brom auf sein symmetrisches Pyrophtalon nicht. Dagegen stellte er ein Monobromderivat seines Isopyrophtalons her. Ein theorethisch mögliches Dibromid erhielt er nicht, dagegen fand er ein sehr zersetzliches ziegelrotes Bromderivat, welches er für ein Tribrompyrophtalon anspricht.

Unter Berücksichtigung der bei der Bromierung des Chinonaphtalons gesammelten Erfahrungen und Verwendung der von A. Eibner und H. Merkel veröffentlichten Entstehungsbedingungen der Bromderivate des Chinophtalons gelang es mir leicht, zu reinem Monobrompyrophtalon und zu reinem Tetrabrompyrophtalon zu gelangen. Auch die Bildung des bromwasserstoffsauren Monobrompyrophtalons konnte beobachtet werden.

Das Monobrompyrophtalon.

Die Darstellung des Monobromderivates des Pyrophtalons gelang auf dreierlei Weise:

1. Durch direkte Bromierung von Pyrophtalon in Eisessiglösung.
2. Durch Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz des Pyrophtalons.
3. Durch teilweise Entbromung des Pyrophtalontetrabromids.

Setzt man zu einer nicht konzentrierten Lösung von Pyrophtalon in Eisessig tropfenweise eine verdünnte Bromeisessiglösung, so scheint anfangs ein weisser Niederschlag zu entstehen, der sich jedoch bald wieder löst. Bei weiterer Zugabe von Brom scheidet sich beim Schütteln der bekannte ziegelrote Niederschlag ab, den H. v. Huber für das zersetzliche Tribrom hielt, der sich aber in Wirklichkeit bei genauerer Untersuchung, wie ich selbige bei der Bromierung des Chinonaphtalons be-

schrieben habe, als ein Gemenge von Monobrompyrophtalon, bromwasserstoffsaurem Salz und Perbromid erwies.

Die Zugabe von Brom wird solange fortgesetzt, als noch eine Ausscheidung erfolgt. Von dem Niederschlag wird rasch abgesaugt und die Mutterlauge in viel Eiswasser gegossen. Es scheiden sich weisse glänzende Flocken aus, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, in wenig Chloroform gelöst und mit Äther gefällt, glänzende weisse Blättchen bilden. Mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet, schmilzt der Körper bei 157°.

Am reinsten und schönsten wurde dieses Bromderivat auf folgende Weise erhalten.

Zu einer Suspension von 1,8 gr Natriumpyrophtalon in 50 gr trocknem reinen Chloroform wurden 1,2 gr reines bromwasserstoffreies Brom gelöst, in 10 gr Chloroform langsam zugegeben. Unter Ausscheidung von Bromnatrium entsteht eine hellgelbliche Lösung, welche auf dem Wasserbade etwas eingeengt, mit trockenem Äther versetzt, beim Reiben mit dem Glasstabe prächtig weisses glänzendes Monobrompyrophtalon in reichlicher Menge ausscheidet. Hierbei ist streng darauf zu achten, dass Chloroform, Äther und Brom völlig trocken und letzteres bromwasserstoffrei ist, da sich sonst nebenbei rotes bromwasserstoffsaures Monobrompyrophtalon ausscheidet.

Diese Darstellung des Monobrompyrophtalons ist die Umkehr der oben erwähnten Darstellungsweise des Natriumpyrophtalons und eine Stütze für die Annahme, dass hier nicht, wie H. v. Huber annimmt, ein asymmetrisches, sondern ein symmetrisches Pyrophtalon vorliegt.

Eine weitere Darstellungsweise gründet sich auf das Verhalten des später zu beschreibenden Tetrabrompyrophtalons.

Kocht man das Tetrabromprodukt mit Wasser, bis kein Brom mehr abgegeben wird, oder behandelt man dasselbe mit Ammoniak in der Kälte, oder reibt man es mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur an und lässt es einige Zeit stehen, so erhält man, je nach der Art und Länge der Einwirkung der

verschiedenen Agentien ein mehr oder weniger weisses Produkt, welches beim Umkristallisieren aus Chloroform und Aether Monobrompyrophtalon liefert.

Auch durch Ausziehen des beim Bromieren in Eisessiglösung erhaltenen ziegelroten Niederschlags, eines Gemenges von bromwasserstoffsaurem Monobrompyrophtalon, Monobrompyrophtalon und Perbromid, mit Chloroform und Fällen der eingeengten Lösung mit Aether wird das Bromderivat vom Schmelzpunkt 157° erhalten.

Die Brombestimmung nach Carius ergab folgende Resultate:

1. 0,1476 gr Substanz ergaben 0,0925 gr Ag Br.
2. 0,1354 gr Substanz ergaben 0,0844 gr Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14} H_8 N O_2 Br$; Mol.-Gew. = 302	I	II
Br = 26,49 %	26,67 %	26,53 %

Die Analysen stimmen demnach für ein Monobrompyrophtalon. H. v. Huber erhielt denselben Körper, doch gibt er glitzernde Blättchen an vom Schmelzpunkt 153°. Seine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, — eine Brombestimmung führte er nicht aus — stimmt auf ein Monobrompyrophtalon. Da das Monobrompyrophtalon vom Schmelzpunkt 157° nach einiger Zeit gelblich wird, so ist wohl anzunehmen, dass nur Verunreinigungen die kleinen Differenzen zwischen den beiden Produkten verursacht haben.

Das Monobrompyrophtalon löst sich in warmem Alkohol mit schwach gelblicher Farbe auf und wird beim Ausspritzen mit Wasser in weissen Flocken zurückerhalten. Kocht man jedoch die alkoholische Lösung, so geht das Bromderivat langsam in Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287° über.

Durch Kochen mit Wasser wird es rasch gelb und geht in Pyrophtalon über.

Ammoniak entbromt es langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen.

Reines Chloroform verändert es selbst beim Kochen nicht.

Schweflige Säure führt es beim Erhitzen in Pyrophtalon über.

Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht ein rotes, in Chloroform unlösliches Salz, welches durch Wasser wieder zerlegt wird.

Das Tetrabrompyrophtalon.

Da die Darstellungsweisen und Eigenschaften des Monobrompyrophtalons, wie überhaupt das ganze Verhalten des Pyrophtalons gegen Brom, eine grosse Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Derivat des Chinophtalons zeigt, so war zu erwarten, dass auch ein analoges Tetrabromprodukt existieren würde.

Dies Bromderivat wurde sowohl in Eisessig, als auch in Chloroformlösung erhalten und zwar bei Anwendung eines grossen Bromüberschusses. Zu einer Lösung von 1 gr Pyrophtalon in 30 ccm Eisessig wurde soviel Brom gegeben, bis sich der zuerst entstehende ziegelrote Niederschlag klar wieder auflöst. Aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein hellbraunes zähes Öl ab, welches je nach Anwendung von viel oder wenig Brom bald von selbst, oder auch erst nach Waschen mit Lösungsmittel, zu einer gelben kristallisierten Masse erstarrt.

Die Darstellung dieses Produktes in Chloroformlösung liefert unter gleichen Verhältnissen gleiche Resultate.

Die Kristalle bilden kurze dicke orangegelbe Säulen mit stark glänzenden Flächen. Sie schmelzen bei 108° unter Zersetzung.

Beim Liegen an der Luft und noch rascher beim Erhitzen im Dampfschranke verliert es nach und nach Brom und geht in ein rotes Pulver über, welches sich als bromwasserstoffsaures Salz zu erkennen gibt. Bei längerem Erhitzen im Dampfschranke geht es bald in Pyrophtalon über.

Alkohol färbt es in der Kälte hellgelb bis weiss und führt es, wie schon erwähnt, in Monobromderivat über, welches durch längere Einwirkung in Pyrophtalon übergeht.

Wasser entbromt es in der Kälte langsam unter Hellerfärbung. Bei schwacher Erwärmung wird es zunächst rot, beim Kochen bildet sich dann das weisse Monobrompyrophtalon. Das Wasser reagiert dann stark sauer.

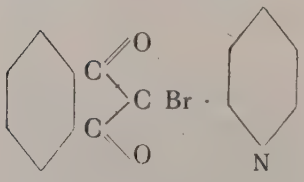
Mit Ammoniak entwickelt es in der Kälte Stickstoff unter Bildung des Monobromderivates. Bei längerer Einwirkung, besonders aber beim Erwärmen, geht es in Pyrophtalon über.

Schwefliche Säure entbromt es bei kurzem Erwärmen vollständig unter Rückbildung von Pyrophtalon.

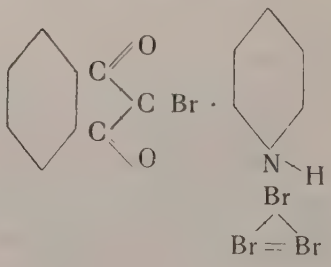
Aus diesen Reaktionen geht deutlich hervor, dass ein Superhalogenderivat vorliegt, denn wäre das Brom durch Substitution, oder Addition an eine Kohlenstoffdoppelverbindung, in das Molekül eingetreten, so wäre ein derartiges Verhalten nicht zu erklären. Ein Bromatom jedoch ist in festerer Form gebunden, was aus der leichten Bildung des Monobrompyrophtalons durch Behandeln mit Wasser, Alkohol etc. folgt.

Da dieses Tetrabromderivat in allen seinen Eigenschaften sich dem Tetrabromchinophtalon äusserst ähnlich zeigt, so ergibt sich für diese Stellung der Bromatome im Pyrophtalonmolekül im Anschluss an die von A. Eibner und H. Merkel beim Chinophtalon gemachten Beobachtungen folgende Formel:

Monobrompyrophtalon



Tetrabrompyrophtalon



Die Analysen nach Carius ergaben Resultate, welche auf 4 Atome Brom deuten.

1. 0,2079 gr Substanz ergaben 0,2869 gr Ag Br.
2. 0,2376 gr Substanz ergaben 0,3276 gr Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14} H_9 N O_2 Br_4$ Mol.-Gew. = 543	I	II
58,93% Br.	58,73% Br.	58,67% Br

Dies Verhalten des Pyrophtalons vom Schmelzpunkt 287° gegen Brom ist dem des symmetrischen Chinophtalons so ähnlich, dass man wohl mit Recht die symmetrische Struktur des Pyrophtalons für die wahrscheinlichere halten kann.

Das Anilderivat des Pyrophtalons.

Das Monoanilpyrophtalon wurde schon von H. v. Huber rein dargestellt und in granatroten Nädelchen vom Schmelzpunkt 185° erhalten. Er stellte es durch direktes Erhitzen von „Isopyrophtalon" und Anilin mit wenig Chlorzink über freier Flamme, oder durch Erhitzen der Komponenten mit etwas Zinkchlorid im Einschlussrohr auf 200° her. Schon A. Eibner und K. Hofmann[1]) erwähnten, dass das 283° schmelzende Pyrophtalon, dem sie die symmetrische Struktur zuerkennen, ein Anilderivat bildet und dass das Anilpyrophtalon mit Salzsäure in Pyrophtalon zurückverwandelt wird. Diese letztere Eigenschaft, welche auch schon H. v. Huber beschreibt, ist ein direkter Beweis für die Indandionnatur des Pyrophtalons.

Ich erhielt das Anilderivat in guter Ausbeute (75%) in folgender Weise:

2 gr Pyrophtalon wurden mit 5 gr reinem Anilin und 150 gr Benzol in einem Erlenmeyerkölbchen mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und 2 gr fein gepulvertes wasserfreies Alu-

[1]) Ber. d deutsch. chem. Ges. **57**, 3025 (1904).

miniumchlorid portionsweise während 15 Minuten eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ziemlich heftig unter Rotfärbung der Lösung ein. Nach Zugabe des Kondensationsmittels wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde darnach in einer Porzellanschale bis zur Staubtrockne an freier Luft trocknen lassen und der Rückstand mit Wasser zu einem feinen Brei gerieben. Der dünne Brei wurde ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, um das Aluminiumchlorid zu lösen. Nach dem Absaugen wurde mit heissem Wasser und etwas verdünnter Essigsäure gewaschen und das feuerrote Produkt in Alkohol gelöst. Die tiefrote klare Lösung wurde mit Wasser gefällt und das so erhaltene Anilderivat nochmals aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Das Anilpyrophtalon hat den Schmelzpunkt 185° und kristallisiert in langen dünnen verfilzten Nadeln von prachtvoll roter Farbe und starkem Flächenschimmer. Es ist in Aether wenig, in Chloroform schwer löslich. Siedender Alkohol löst es leicht und scheidet es beim Erkalten in reinem Zustande ab. Verdünnte Salzsäure löst es leicht auf und wird es durch Ammoniak wieder unverändert ausgefüllt.

In konzentrierter Salzsäure löst es sich leicht mit blutroter Farbe, die beim Erwärmen sich bedeutend nach gelb aufhellt. Schon beim Verdünnen mit Wasser, deutlicher auf Zusatz von Ammoniak, fällt gelbes Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287° aus. Die Stickstoffbestimmung ergab Werte, welche für ein Monoanilderivat sprechen.

1. 0,3042 gr Substanz ergaben 25,8 ccm Stickstoff bei 18° und 734 mm Druck.
2. 0,2875 gr Substanz ergaben 24,5 ccm Stickstoff bei 19° und 734 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{14}N_2O$ Mol.-Gew. = 298	I	II
N = 9,40%	N 9,46%	9,46%

H. v. Huber stellte die gleiche Zusammensetzung durch eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung fest. Da sein Anilisopyrophtalon den gleichen Schmelzpunkt und die gleichen Eigenschaften wie das von mir dargestellte Anilderivat zeigt, so kann die Identität der beiden Produkte und somit auch der beiden Pyrophtalone angenommen werden.

Da sich das von A. Eibner gefundene Isochinophtalon durch Erwärmen mit Anilin in Chinaldin und Phtalanil spaltet, so ist die Annahme berechtigt, dass hier ein symmetrisch konstituiertes Phtalon vorliegt, dass also das von H. v. Huber als Isopyrophtalon bezeichnete Derivat die symmetrische Struktur aufweist.

Das Phenylhydrazon des Pyrophtalons.

H. v. Huber beschreibt die Darstellung eines Monophenylhydrazons seines Isopyrophtalons. Aus dem Verhalten des Isochinophtalons gegen Phenylhydrazin geht hervor, dass die Existenz dieses Derivates unwahrscheinlich ist. A. Eibner und H. Merkel[1]) fanden, dass beim Erhitzen von asymmetrischem Chinophtalon und Phenylhydrazon Spaltung eintritt.

Meine Versuche, nach der Vorschrift des H. v. Huber das Monophenylhydrazon darzustellen, schlugen fehl; ein zehnstündiges Erhitzen der essigsauren Lösung führte zu keinem Resultat. Es blieb immer nur unverändertes Pyrophtalon zurück.

A. Eibner und K. Hofmann[2]) erhielten ein Phenylhydrazon des Chinophtalons aus dem Anilderivate. Diese Reaktion wurde als Analogon der Bildung des Benzalphenylhydrazons von R. Walther[3]) aus dem Benzilidenanilin und Phenylhydrazin ausgeführt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2300 (1902).
[2]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **37**, 3019 (1904).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1656 (1902).

Ich gelangte auf gleichem Wege zu einem Phenylhydrazon des Pyrophtalon und fand später, dass Pyrophtalon selbst direkt mit Phenylhydrazin und etwas Chlorzink reagiert.

2 gr Anilpyrophtalon wurden mit überschüssigem Phenylhydrazin in einem Kölbchen mit Steigrohr erhitzt. Bei Zugabe eines Körnchens entwässerten Chlorzinks begann sofort unter heftigem Aufschäumen die Reaktion unter Dunkelfärbung der Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch zirka ½ Stunde über kleiner Flamme erhitzt. In den erkalteten Kolben wird dann etwas ganz verdünnte Salzsäure gegeben und mit dem Glasstabe verrieben. Nach Absaugen und Waschen mit kalter verdünnter Salzsäure bis im Filtrat kein Phenylhydrazin mehr nachzuweisen ist, wird das gewaschene hellbraune Reaktionsprodukt nach dem Trocknen in wenig heissem Alkohol gelöst und die filtrierte dunkle Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt, stellt das Phenylhydrazon des Pyrophtalons rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 215° dar. In Chloroform und Alkohol ist es leicht, in Äther schwer löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1. 0,1754 gr Substanz ergaben 0,4923 gr Kohlensäure und 0,0788 gr Wasser.
2. 0,1258 gr Substanz ergaben 15,5 ccm Stickstoff bei 18° und 736 mm Druck.
3. 0,1085 gr Substanz ergaben 13,4 ccm Stickstoff bei 18° und 736 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{15}N_3O$; Mol.-Gew. = 313	I	II	III
C = 76,68%	76,55%	—	—
H = 4,79%	4,99%	—	—
N = 13,42%	—	13,78%	13,81%

Es liegt also in der Tat ein Monophenylhydrazonderivat des Pyrophtalons vor.

Spaltung des Pyrophtalonhydrazons.

Die Spaltung des Pyrophtalonmonohydrazons gelang auf zweierlei Weise:

1. Erhitzt man das Hydrazon des Pyrophtalons mit Zinn und Salzsäure ca. 10 Minuten, so spaltet sich der Körper unter Aufnahme der Wasserbestandteile in Pyrophtalon und Phenylhydrazin. Die anfangs hellbraune Lösung wird gelb und scheidet beim Neutralisieren[1]) gelbe Flocken aus, welche aus Pyrophtalon und Zinnhydroxyd bestehen. In dem Filtrat konnte Phenylhydrazin mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden.

2. 0,5 gr des Hydrazons wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure in einem Bombenrohre mehrere Stunden lang auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte darnach eine hellbraune Farbe, es hatten sich Flocken abgeschieden. Nun wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Tierkohle gereinigt. Nach starker Einengung und Zusatz von wenig Anilin trat beim Versetzen der Flüssigkeit mit Ferrichlorid eine lebhafte Grünfärbung und bald darauf Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlages ein. Es ist somit Paraphenylendiamin vorhanden, welches nach Thiele[2]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin im Bombenrohr bei 210° entsteht.

Die abgeschiedenen Flocken waren Pyrophtalon. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure spaltet sich also das Phenylhydrazon des Pyrophtalons in seine beiden Kompenenten.

---

[1]) Zugeben von Sodalösung.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1538 (1895).

Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrophtalon und Pyrophtalonnatrium.

Es ist bisher noch nicht gelungen, ein Oxim des Chinophtalons und seines Isomeren rein darzustellen. Auch meine Versuche, ein derartiges Derivat des Pyrophtalons darzustellen, blieben ohne Ergebnis.

H. v. Huber beschreibt die Darstellung eines Oximes seines Isopyrophtalons. Es bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 240°.

Dieses Produkt zu erhalten, gelang mir trotz genauer Befolgung der Angaben von H. v. Huber nicht.

Es wurde die alkoholische Lösung der berechneten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin, Pyrophtalon und Ätzkali 5 bis 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt, ohne dass ein Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. In jedem Falle wurde unverändertes Pyrophtalon zurückgewonnen.

Um zu einem Oxim zu gelangen, liess ich ferner salzsaures Hydroxylamin auf Pyrophtalonnatrium in alkoholischer Lösung einwirken. Doch auch auf diese Weise konnte kein Oxim isoliert werden. Hierauf wurde zu einem trockenen Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Pyrophtalonnatrium Alkohol gegeben. Es trat sofort Farbenumschlag von rot nach gelb ein. Der Brei wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Rückstand mit Wasser gewaschen. Es resultierte ein orangefarbener Körper vom unscharfen Schmelzpunkt 278—287°. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, ein reines Pyrophtalonoxim zu erhalten.

Kondensation von α-Picolin mit Phtalylchlorid.

A. Eibner[1]) hatte bei der Kondensation von α-Picolin und Phtalylchlorid in den Mutterlaugen geringe Mengen eines

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3025 (1904).

bei 195° schmelzenden Körpers gefunden, der mit alkoholischem Kali in Pyrophtalon, Schmelzpunkt 283°, überging nnd den er für ein asymmetrisches Pyrophtalon bezeichnet. Leider gelang es mir nicht, diesen Körper zu erhalten und konnte ich eingehende Versuche bei der kurzen noch zur Verfügung stehenden Zeit nicht anstellen. Ich erhielt als Hauptprodukt, wie auch H. v. Huber und A. Eibner, Pyrophtalon vom Schmelzpunkt 287°.